

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК**

На правах рукопису

ЯНОВИЧ ІРИНА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 678.664 : 547.458 : 678.582

**СТРУКТУРНОМОДИФІКОВАНІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ
ЕЛАСТИЧНІ ПІНОПОЛІУРЕТАНИ НА ОСНОВІ ВУГЛЕВОДІВ
ТА ОЛІЙ ПРИРОДНОГО ПОХОДЖЕННЯ**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

ДИСЕРТАЦІЯ
на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:
Савельєв Юрій Васильович
доктор хімічних наук, професор

Київ – 2012

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	6
ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1	
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	14
1.1. Деградація полімерних матеріалів в умовах довкілля	14
1.2. Поняття про полімери, що деградують в умовах довкілля та передумови їх створення	17
1.3. Методи оцінки деградації полімерних матеріалів	22
1.4. Природні сполуки в макромолекулах поліуретанів як промодутери деградації	25
1.4.1. Поліуретани та пінополіуретани на основі вуглеводів	27
1.4.2. Поліуретани та пінополіуретани на основі рослинних олій	36
РОЗДІЛ 2	
ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	40
2.1. Вихідні сполуки та розчинники	40
2.1.1. Олігоетери та олігоестери для синтезу ППУ	40
2.1.2. Олігоетери та олігоестери для синтезу модельних ПУ	40
2.1.3. Вуглеводи	40
2.1.3.1. Моно- та дисахариди	40
2.1.3.2. Полісахариди	41
2.1.4. Рослинні олії	41
2.1.5. Каталізатори	41
2.1.6. Стабілізатори піни	42
2.1.7. Ізоціанати	42
2.1.8. Інші реагенти та розчинники	42
2.2. Методи синтезу	43
2.2.1. Синтез контрольного пінополіуретану	43
2.2.2. Синтез пінополіуретанів на основі дисахаридів	44
2.2.2.1. Синтез ізоціанатних форполімерів на основі дисахаридів	44

2.2.2.2. Синтез пінополіуретанів	45
2.2.3. Синтез пінополіуретанів на основі полісахаридів	45
2.2.4. Синтез пінополіуретанів на основі рослинних олій	45
2.2.4.1. Переестерифікація рослинних олій з гліцерином	46
2.2.4.2. Синтез ізоціанатних форполімерів на основі рослинних олій	46
2.2.4.3. Синтез пінополіуретанів	47
2.2.5. Синтез пінополіуретанів на основі рослинних олій та полісахаридів	47
2.2.6. Модельні системи	47
2.2.6.1. Модельні олігомерні системи	47
2.2.6.2. Модельні полімерні системи	48
2.3. Методи дослідження	51
2.3.1. Аналіз функціональних груп	51
2.3.2. Методика приготування плівкових зразків	51
2.3.3. Методика приготування зразків пін	51
2.3.4. ІЧ-спектроскопічні дослідження	51
2.3.5. ^1H ЯМР-спектроскопічні дослідження	52
2.3.6. Ебуліоскопічні дослідження	52
2.3.7. Піролітична мас-спектрометрія	52
2.3.8. Молекулярно-масовий розподіл	52
2.3.9. Фізико-механічні дослідження	53
2.3.9.1. Визначення уявної густини	53
2.3.9.2. Визначення міцності при розриві	53
2.3.9.3. Визначення відносного подовження при розриві	53
2.3.9.4. Визначення вологопоглинання	54
2.3.9.5. Визначення паропроникності	54
2.3.9.6. Визначення адгезивних властивостей	54
2.3.10. Дослідження морфологічних характеристик комірок пінополіуретанів	54

2.3.11. Вивчення впливу модельних умов навколишнього середовища на зразки плівок та пін	54
2.3.11.1. Гідролітична деструкція	54
2.3.11.2. Дослідження деструкції в ґрунті	55
2.3.12. Методи дослідження ґрунту	55
2.3.12.1. Визначення кислотності	55
2.3.12.2. Визначення гігроскопічної вологи	55
2.3.12.3. Визначення зольності	56
2.3.12.4. Визначення вологості	56
2.3.12.5. Визначення вологоємності	56
2.3.12.6. Визначення біологічної активності	56
2.3.12.7. Визначення складу мікрофлори ґрунту	57
2.3.13. Визначення динаміки вивільнення лактози з пінополіуретану	57
2.3.14. Визначення динаміки вивільнення (2-діетиламіно)-N-(2',6'-диметилфеніл)ацетаміду гідрохлориду з пінополіуретану	57
2.3.15. Визначення бактеріостатичних / бактерицидних властивостей	57

РОЗДІЛ 3

СИНТЕЗ ТА СТРУКТУРА ПІНОПОЛІУРЕТАНІВ НА ОСНОВІ ПОНОВЛЮВАНОЇ ПРИРОДНОЇ СИРОВИНИ	58
3.1. Синтез пінополіуретанів на основі вуглеводів природного походження	58
3.1.1. Дослідження характеру взаємодії моно- та дисахаридів з фенілізоціанатом	58
3.1.2. Синтез пінополіуретанів з дисахаридами у складі основного ланцюга	64
3.1.3. Синтез пінополіуретанів на основі полісахаридів	70
3.1.4. Дослідження структури пінополіуретанів на основі полісахаридів	77

3.2. Синтез пінополіуретанів на основі рослинних олій	80
3.2.1. Гліцероліз рослинних олій та дослідження продуктів реакції гліцеролізу	80
3.2.2. Дослідження характеру взаємодії рицинової олії та продуктів гліцеролізу рослинних олій з толуїлендіізоціанатом	84
3.2.3. Синтез пінополіуретанів з фрагментами рослинних олій у складі основного ланцюга	86
РОЗДІЛ 4	
ВЛАСТИВОСТІ ПІНОПОЛІУРЕТАНІВ ОТРИМАНИХ НА ОСНОВІ ПОНОВЛЮВАНОЇ ПРИРОДНОЇ СИРОВИНИ	89
4.1. Вплив модифікації природними сполуками на фізико-механічні показники пінополіуретанів та морфологічні особливості їх комірок	89
4.2. Дослідження деградації пінополіуретанів на основі поновлюваної природної сировини в умовах навколишнього середовища	98
4.2.1. Вплив природи хімічних зв'язків на здатність поліуретанів до деградації в умовах навколишнього середовища	98
4.2.2. Вплив кислого та лужного середовищ на пінополіуретани з фрагментами природних сполук в основному ланцюзі	100
4.2.3. Вплив інкубування в ґрунт на пінополіуретани з фрагментами природних сполук в основному ланцюзі	105
ВИСНОВКИ	117
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	119

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Na-Ал – натрій альгінат

Na-КМЦ – натрій карбоксиметилцелюлоза

Na-ПАК – частково заміщена натрієва сіль поліакрилової кислоти

S – площа

ε – показник відносного подовження при розриві

ρ – уявна густина

σ – показник міцності при розриві

ВЖК – вища жирна кислота

ВП – вологопоглинання

ГЕЦ – гідроксиетилцелюлоза

Гл – глюкоза

ГРО – гідроксилвмісні реакційноздатні олігомери

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – диметилформамід

ДНООХ – 1,4-ді-N-окси-2,3-біс-(оксиметил)-хіноксалін

ДС – дисахарид

ЕД – еквівалентний діаметр

ЕХ – ексклюзійна хроматографія

ІФП – ізоціанатний форполімер

ІЧ-спектроскопія – інфрачервона спектроскопія

КО – рицинова олія

Кр – крохмаль

ЛГ – (2-діетиламіно)-N-(2',6'-диметилфеніл)ацетамід гідрохлорид

Лз – лактоза

ЛО – лляна олія

МДІ – макродіізоціанат

Мз – мальтоза

ММ – молекулярна маса

ММР – молекулярно-масовий розподіл

МО – мікроорганізми

ПМ – полімерний матеріал

ПМС – піролітична мас-спектрометрія

ПО – пальмова олія

ПП – паропроникність

ППУ – пінополіуретан

ПС – полісахарид

ПУ- поліуретан

ПФ – показник форми

РО – рослинні олії

Сз – сахароза

СО – соєва олія

ТДІ – толуїлендіізоціанат

ФІЦ – фенілізоціанат

ЯМР – ядерно-магнітний резонанс

ВСТУП

З року в рік спостерігається постійне зростання споживання та виробництва полімерних матеріалів (ПМ), котрі поряд з багаточисленними позитивними якостями мають і суттєвий недолік: на відміну від багатьох природних полімерів після виконання своїх функцій вони не знищуються під дією агресивних факторів довкілля, а продовжують існувати у вигляді довгоживучих відходів, що спричиняє непоправні збитки живій природі.

Більшість ПМ виробляється з основних невідновлюваних джерел енергії, включаючи природний газ, нафту, вугілля, які використовуються в виробництві ПМ і як вихідні матеріали, і як джерело енергії. Сукупність різних факторів, підвищення інтересу у всьому світі до відновлюваних ресурсів, зростання занепокоєння в зв'язку з викидами парникових газів, особлива увага до утилізації відходів породжує зацікавленість в полімерах, здатних деградувати в довкіллі, та в ефективних способах їх виробництва.

На сьогодні найбільш актуальним вирішенням проблеми ліквідації “полімерного сміття” є створення і використання широкої гами полімерів, які зберігають експлуатаційні характеристики тільки протягом періоду використання, а потім піддаються фізико-хімічним перетворенням під впливом факторів навколишнього середовища і легко включаються в процеси метаболізму природних біосистем.

Переважає більшість теоретичних і експериментальних робіт в даній області спрямовані на створення фізичних сумішей синтетичних полімерів зі сполуками природного походження. Однак під час деградації таких сумішей синтетичний компонент не зазнає відчутних змін, а відбувається руйнування лише природного компоненту. Тому це не дозволяє до кінця вирішити проблему утилізації відпрацьованого матеріалу. Очевидним та очікуваним вирішенням даної проблеми є надання полімерам здатності до деградації в умовах довкілля через попереднє хімічне (ковалентне) зв'язування природних сполук і вбудовування їх в архітектуру макромолекули, що сприяє

фрагментації та подальшому її розкладанню і є одним з найефективніших методів боротьби із забрудненням навколишнього середовища полімерними відходами.

Актуальність теми. В умовах виснаження природних енергетичних ресурсів в глобальному масштабі та проблем утилізації полімерних відходів зростає зацікавленість в розробці нових полімерів з використанням відновлюваних ресурсів як джерела сировини, що здатні деградувати в умовах довкілля, та в ефективних способах їх виробництва. При цьому методи синтезу нових матеріалів, ґрунтуючись на принципах «зеленої хімії», мають бути максимально спрямовані на створення полімерів, що є нетоксичними по відношенню як до людини, так і взагалі до довкілля при їх тривалій експлуатації та по її закінченні, а функціональні показники створюваних матеріалів не повинні погіршуватися задля зниження їх токсичності. Одним із основних напрямів розвитку робіт у цій області є надання або підвищення здатності до деградації в умовах довкілля синтетичним полімерам шляхом їх суміщення з природними сполуками. Основна частина теоретичних і експериментальних робіт в цій галузі спрямована на створення механічних сумішей природних полімерів з синтетичними. Однак під час деградації таких композицій головним чином руйнується лише природний компонент, синтетичний же не зазнає відчутних змін. Введення фрагментів природних сполук у структуру макромолекули полімеру сприяє фрагментації та подальшому її розкладанню. Проте структура, властивості та їх вплив на здатність до деградації в умовах довкілля подібних матеріалів є недостатньо з'ясованими, а тому мають стати об'єктом детального систематичного дослідження з метою встановлення загальних закономірностей для підбору компонентів і вибору технології отримання стійких при експлуатації і водночас здатних до деградації полімерних матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана у відділі хімії гетероланцюгових полімерів і взаємопроникних

полімерних сіток у відповідності з планами науково-дослідних робіт ІХВС НАН України в межах тем: “Розвиток хімії та фізико-хімії функціональних полімерів і полімерних систем. Гідразинвмісні поліуретани в хімії функціональних полімерів і систем” (2007-2011 р.р.), № держреєстрації 0106U010376, “Створення лінійних, розгалужених та зшитих поліуретанів та матеріалів на основі поновлюваної сировини, здатних до розкладання під дією біотичних та абіотичних факторів оточуючого середовища” (2011-2015 р.р.), № держреєстрації 0110U007657, “Розвиток хімічних знань про функціональні полімери і полімерні системи на їхній основі. Синтез та дослідження функціональних поліуретанів та органо-неорганічних наноструктурованих композитів на їх основі” (2012-2016 р.р.), № держреєстрації 0111U009680.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є створення пінополіуретанів на основі природних сполук, а саме дисахаридів, полісахаридів і рослинних олій, зі збереженням функціональних показників класичних пінополіуретанів та здатністю деградувати під впливом факторів довкілля після закінчення терміну використання; встановлення взаємозв’язку між їх структурою і властивостями, закономірностей впливу структури та складу на характер процесів деградації.

Поставлена мета зумовила необхідність вирішення низки задач:

- синтез систем на основі моносахаридів та дисахаридів (ДС) з фенілізоціанатом (ФІЦ), що моделюють створення вуглеводвмісних ізоціанатних форполімерів (ІФП) для синтезу ППУ;
- синтез та дослідження властивостей пінополіуретанів (ППУ), що містять у складі основного ланцюга фрагменти ДС;
- синтез та дослідження властивостей ППУ на основі полісахаридів (ПС) природного походження;
- синтез та дослідження властивостей ППУ, що містять у складі основного ланцюга фрагменти рослинних олій (РО) або їх похідних;
- синтез та дослідження властивостей ППУ, що містять у складі

основного ланцюга одночасно фрагменти РО або їх похідних та ПС;

- синтез ППУ на основі традиційної сировини як об'єкта порівняння (контрольного зразка) з новими ППУ на основі природних сполук;
- моніторинг змін властивостей та структури полімерів у модельних середовищах, що імітують деструктивні фактори довкілля (інкубування у ґрунт, кислотний і лужний гідроліз).

Об'єкт дослідження. Створення полімерних систем на основі синтетичного полімеру і природних сполук, здатних деградувати під впливом факторів довкілля.

Предмет дослідження. Синтез ППУ на основі ДС, ПС та РО, що здатні деградувати під впливом факторів навколишнього середовища.

Методи дослідження. Для дослідження процесів поліконденсації використовували метод оберненого титрування. Для ідентифікації та характеристики продуктів модельних реакцій використовували методи ^1H ЯМР-спектроскопії, інфрачервоної спектроскопії (ІЧС). Середню молекулярну масу модельних сполук визначали методом ебуліоскопії. Методом ексклюзійної хроматографії (ЕХ) визначали середньомасову (M_w), середньочислову (M_n) молекулярні маси (ММ) та молекулярномасовий розподіл (ММР). Для визначення основних фізико-механічних показників зразків визначали уявну густину (ρ), міцність на розрив (σ), відносне подовження при розриві (ϵ) та паропроникність (ПП). Гідрофільність визначали вимірюванням вологопоглинання (ВП). Для характеристики морфологічних особливостей комірок ППУ визначали середні значення їх площі (S), еквівалентного діаметру (ЕД) та показник форми (ПФ). Для визначення характеру взаємодії в системах та виявлення змін у структурі полімерів в результаті впливу на них модельних середовищ застосовували методи піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) та ІЧС.

Наукова новизна одержаних результатів. Розроблено принципи створення ППУ з використанням ДС (лактози, мальтози, сахарози) та РО (рицинової, лляної, соєвої, пальмової) або їх похідних як поліольної основи

при отриманні ІФП. Вперше синтезовано ППУ на основі ПС шляхом введення в реакційну суміш водних гелів ПС (крохмалю, натрій альгілату, натрій карбоксиметилцелюлози, гідроксиетилцелюлози) та ППУ, що містить одночасно ПС та РО або її похідну. Вперше проведено комплексні дослідження для встановлення взаємозв'язку “структура–властивості–здатність до деградації в умовах доквілля”. Встановлено, що вирішальним фактором у формуванні структури та властивостей, а, отже, і здатності до деградації в умовах доквілля отриманих матеріалів є хімічне зв'язування природних сполук з синтетичною складовою. Шляхом введення природних сполук різної будови до складу традиційного ППУ вдалося не тільки підвищити здатність до деградації в умовах доквілля, але й певною мірою покращити фізико-механічні властивості ППУ.

Практичне значення одержаних результатів. Обґрунтовано можливість створення ППУ з фрагментами природних сполук у складі макроланцюга зі збереженням функціональних характеристик класичних ППУ та зі значно підвищеною здатністю до деградації в умовах доквілля після закінчення їх експлуатації. Розроблено новий спосіб отримання ППУ з фрагментами ДС та РО у складі макроланцюга через стадію синтезу ІФП на їх основі, з фрагментами ПС шляхом введення в реакційну суміш водних гелів ПС та ППУ, що одночасно містять фрагменти РО і ПС, введені на різних стадіях синтезу. Встановлені закономірності зміни структури і властивостей ППУ, що містять у своєму складі фрагменти сполук природного походження, дозволять прогнозувати і цілеспрямовано регулювати їх властивості та термін експлуатації, змінюючи склад і умови отримання. Це, в свою чергу, скорочує витрати на утилізацію та переробку відходів, відкриває можливості для створення екологічно безпечних матеріалів з заданим комплексом властивостей, перспективних як поліфункціональні матеріали біомедичного призначення, пакувальні та конструкційні матеріали.

Особистий внесок здобувача полягає в безпосередній участі в

плануванні етапів досліджень, аналізі, узагальненні та інтерпретації експериментальних даних, проведенні експериментів щодо отримання ППУ, приготуванні зразків, участі в обговоренні результатів та формулюванні основних положень і висновків, підготовці статей. Формулювання мети роботи, планування етапів досліджень та обговорення результатів проводили разом з д.х.н., проф. Савельєвим Ю.В. У дослідженнях та аналізі результатів брали участь: к.х.н., с.н.с. Марковська Л.А., к.х.н., с.н.с. Робота Л.П., к.х.н., н.с. Ахранович О.Р., к.т.н., пр.н.с. Дмитрієва Т.В., к.х.н., н.с. Дударенко Г.В., пров. інж. Бортницький В.І., пров. інж. Остап'юк С.М., пров. інж. Савельєва О.О., співробітник КНУТД, к.т.н., доц. Будащ Ю.О.

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи були представлені на IV Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів, молодих учених "Хімічні проблеми сьогодення" (Донецьк, 2010), XII українській конференції з високомолекулярних сполук "ВМС-2010" (Київ, 2010), XXX Ювілейній міжнародній науково-практичній конференції "Композиционные материалы в промышленности" (Ялта, 2010), II регіональній науково-практичній конференції "Житомирські хімічні читання-2010" (Житомир, 2010), V Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів, молодих учених "Хімічні проблеми сьогодення" (Донецьк, 2011), XXXI Міжнародній науково-практичній конференції "Композиционные материалы в промышленности" (Ялта, 2011), VII Відкритій українській конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук ВМС-2012 (Київ, 2012).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи викладено у 18 друкованих наукових працях: 6 статтях в українських наукових журналах (5 з яких у фахових), 5 патентах, 7 тезах доповідей на українських та міжнародних конференціях.

РОЗДІЛ І

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Деградація полімерних матеріалів в умовах довкілля

З розвитком хімічної промисловості в біосферу постійно потрапляють тисячі чужорідних довілля речовин – ксенобіотиків, які у значній мірі забруднюють навколишнє середовище. На сьогодні навантаження на процеси самоочищення біосфери є надлишковим, внаслідок чого паралельно з деструкцією забруднень іде їх постійне накопичення. Таким чином, деградація ксенобіотиків є однією з важливих проблем захисту біосфери.

У світі спостерігається постійне зростання споживання та виробництва полімерних матеріалів (ПМ), котрі поряд з багаточисленними позитивними якостями мають і суттєвий недолік: на відміну від багатьох природних полімерів після виконання своїх функцій вони не знищуються під дією агресивних факторів довкілля, а продовжують існувати у вигляді довгоживучих відходів, що спричиняє непоправні збитки живій природі [1]. Відомо, що обсяги виробництва ПМ щороку зростають в середньому на 5 % (для порівняння: скла – на 1 %, паперу, картону і металу – на 2-3 %) та вже перевищили випуск чорних і кольорових металів [2], а в розвинених країнах їх споживання зросло до 1 т/рік на людину [3].

Однак, потрапляючи в умови навколишнього середовища, ПМ піддаються незворотнім та акумулятивним змінам їх властивостей (механічних, оптичних і електричних характеристик), на їх поверхні з'являється сітка тріщин, змінюється колір, відбувається розшарування, все це супроводжується зменшенням ММ, розширенням ММР і утворенням значної кількості низькомолекулярних фракцій, тобто ПМ піддаються процесам деградації [4].

Принципову схему процесу деградації ПМ у довкіллі представлено на рис. 1.1.

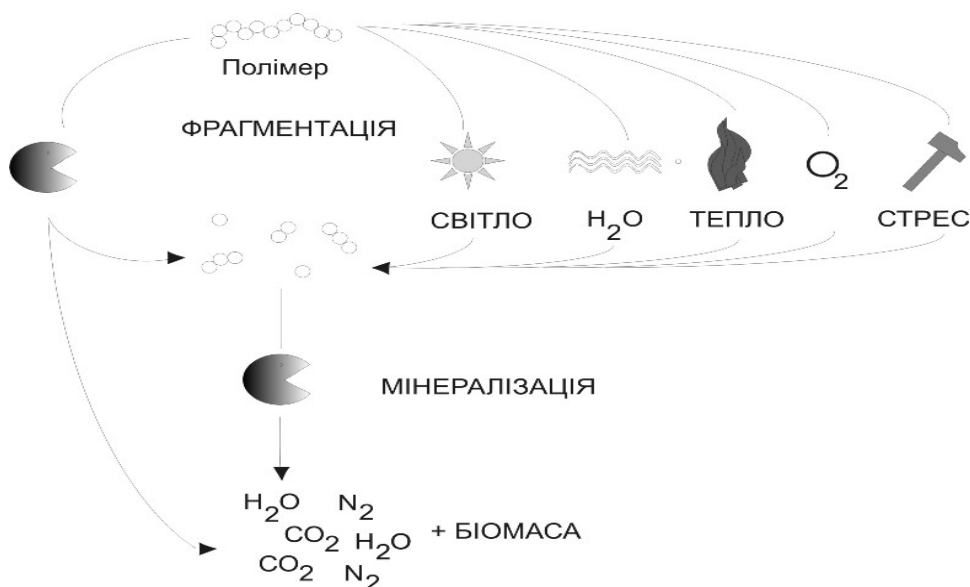


Рис. 1.1. Схема деградації ПМ.

Деградація полімерних матеріалів відбувається у 2 етапи:

1 етап. *Фрагментація*. Полімерні макромолекули під дією різних факторів навколишнього середовища, в тому числі продуктів метаболізму МО, розпадаються на дрібні фрагменти з наступним їх використанням МО як поживного середовища. Цей процес приводить до видимого руйнування полімерів і утворення продуктів з ММ до 1000 Dalton (наприклад, ланцюг із 6 молекул глюкози).

2 етап. *Мінералізація*. Продукти фрагментації споживаються МО і в кінцевому результаті генерується CO₂ і H₂O в аеробних або CO₂ і CH₄ – в анаеробних умовах, а також невелика кількість біосумісних продуктів деградації – біомаси [5].

Залежно від природи агенту, який викликає деградацію виділяють наступні основні типи деградації ПМ в умовах довкілля:

- 1) фотодеструкція (під дією УФ-випромінювання);
- 2) окислювальна деструкція (під дією кисню повітря);
- 3) гідролітична деструкція (дія кислот, лугів і ферментів);
- 4) термодеструкція (при нагріванні матеріалу);
- 5) механодеструкція (дія вітру, хвиль, інших механічних природних і техногенних сил);

б) біодеструкція (дія мікро- і макроорганізмів: бактерій, водоростей, пліснявих грибів, комах) [4, 6].

Проте більшість синтетичних полімерів являють собою досить стійкі хімічні сполуки, що здатні витримувати дію сонячного випромінювання та кисню повітря в сукупності з дією тепла і вологи протягом десятиліть без видимих змін, що й призводить до забруднення довкілля [7]. Традиційні методи утилізації відходів ПМ базуються на їх переробці з метою подальшого використання як вихідної сировини для виробництва інших ПМ чи наповнювачів в різноманітні композиційні матеріали (процес рециклінгу), а також ліквідації шляхом спалювання або захоронення.

Однак, не зважаючи на потужне стимулювання розвитку системи утилізації полімерів на рівні законодавчих актів і економічних механізмів, об'єми рециклінгу навіть у розвинених країнах світу не перевищують 30-50 % від загального об'єму полімерних відходів. Це пов'язано з труднощами збирання у населення, сортування, очистки від сторонніх домішок використаних ПМ, що потребує значних трудових та енергетичних затрат.

Здавалося б найпростішим способом утилізації «полімерного сміття» є спалювання, яке дозволяє в кілька разів зменшити його об'єми та ще й отримати електроенергію, гарячу воду, пару. Спеціально сконструйовані печі дозволяють за досить високих температур спалювати та практично повністю перетворювати в CO_2 та H_2O подрібнені та розпилені відходи. Однак спалювання в багатьох випадках призводить до забруднення повітря навколишнього середовища токсичними продуктами згоряння: оксидами Нітрогену, аміаком, чадним газом, гідрогенхлоридом, ціаністими сполуками та ін. [8]. Це в свою чергу вимагає проведення додаткових заходів для очистки димових газів з метою захисту атмосферного повітря від токсичних сполук. Та найбільш суттєвим недоліком цього методу є безповоротна втрата невідновних сировинних запасів.

Сьогодні в більшості країн головним шляхом вирішення проблеми полімерних відходів залишається захоронення – самий екологічно

неприйнятний варіант, який означає безповоротну втрату не тільки цінних матеріалів, але й енергії. Захоронення ПМ на полігонах і звалищах можна розглядати лише як тимчасовий захід їх утилізації, оскільки хоча полімери є достатньо інертними компонентами сміття, вони також поступово руйнуються, виділяючи шкідливі для живих організмів речовини.

Аналіз літератури показує, що такі традиційні напрями утилізації ПМ як вторинна переробка, спалювання або захоронення не можуть бути використані повсюдно в силу їх багатьох недоліків та обмежень [9-11].

1.2. Поняття про полімери, що деградують в умовах довкілля та передумови їх створення

На сьогодні найбільш актуальним вирішенням проблеми ліквідації “полімерного сміття” є створення і використання широкої гами полімерів, які зберігають експлуатаційні характеристики тільки протягом періоду використання, а потім піддаються фізико-хімічним перетворенням під впливом факторів навколишнього середовища і легко включаються в процеси метаболізму природних біосистем [12]. При цьому використовувані методи синтезу нових матеріалів, ґрунтуючись на принципах «зеленої хімії» [1], мають бути спрямовані на створення полімерів, що є нетоксичними по відношенню як до людини, так і взагалі до довкілля при тривалій їхній експлуатації й по її закінченні.

Деградація (*degradation*) – незворотні процеси, які призводять до змін в хімічній структурі полімерів, що полягають в руйнуванні ковалентних зв’язків головного ланцюга, фрагментації і можуть бути викликані різними чинниками, які впливають на швидкість деградації [13], включаючи:

- зовнішні умови: наявність кисню, температура, вологість, рН, тиск, світло, наявність слідів металів і солей, поживних речовин та кометаболітів;
- природу полімерної матриці, її ММ, розгалуженість, гідрофільність і площу поверхні;

- активність МО: природу, місце розташування відносно субстрату й відповідність ферментів субстрату, наявність інгібіторів або індукторів ферментів.

Відмінною рисою деградабельних полімерів є збереження необхідних експлуатаційних параметрів протягом всього терміну їх використання в поєднанні з прискореною деградацією під дією різних природних факторів.

Створення матеріалів, котрі часто називають матеріалами з регульованим строком служби, припускає введення в них спеціальних добавок, які прискорюють розпад макромолекули полімеру. Для цієї мети часто використовують оксо-подрібнюючі добавки, що являють собою катализатори, які в невеликій кількості (1-5 %) додаються до звичайного полімеру. Така добавка дозволяє прискорити процес подрібнення цілої упаковки (наприклад, пакету) до дрібних шматочків протягом 1-2 років, але самі шматочки, так само як і звичайний полімер, розкладається в ґрунті протягом дуже довгого часу. Інша велика проблема полягає в тому, що оксо-подрібнюючі добавки мають у своєму складі солі важких металів (кобальту, мангану, феруму, цинку, купруму, церію, ніколу), які після руйнування упаковки залишаються в ґрунті та воді [14-16].

Такі полімери відносять до деградабельних (*degradable polymers and plastics*) – полімери, що здатні деградувати за даних умов до певного ступеня за певний період часу, згідно стандартизованих тестів. Однак їх корисні властивості повністю нівелюються завданою довкіллю шкодою.

Високі вимоги екологічної безпеки, висунуті до полімерів, викликають необхідність використовувати альтернативні методи утилізації полімерних відходів, шляхом створення та освоєння широкої гами полімерів, що поєднують у собі високі функціональні особливості та максимально низьку токсичність протягом усього строку експлуатації зі здатністю деградувати після його закінчення під впливом факторів навколишнього середовища з утворенням безпечних для природи та людини речовин, і здатних природним шляхом залучатись в кругообіг речовин у природі. Такі ПМ називають

деградабельними в умовах довкілля (*environmentally degradable polymers*) – природні і синтетичні полімерні матеріали, що піддаються хімічним змінам під дією факторів навколишнього середовища.

Введення до синтетичного полімеру природного компонента уможливорює поєднання необхідних механічних властивостей та, гіпотетично, здатність до деградації [17]. Усталеним методом руйнування макромолекули стало вбудовування в її архітектуру “слабких ланцюгів”. Таким “слабким ланцюгом” можуть бути природні сполуки, введення яких у структуру макромолекули значно прискорює її деградацію [18].

Головними біологічними системами, які здійснюють руйнування полімерних сполук, є МО, а саме плісняві гриби та бактерії [19-20]. Саме вони здатні руйнувати широкий спектр хімічно стійких сполук, тим самим, повертаючи головні поживні елементи у глобальні цикли та попереджуючи накопичення «мертвих» залишків у біосфері.

Здатність полімерів розкладатися та засвоюватись МО залежить від ряду їх структурних характеристик. Найбільш важливими є хімічна структура полімеру, ММ, розгалуженість макроланцюга (наявність та природа бокових груп), надмолекулярна структура. Природні і синтетичні полімери, які легко піддаються гідролізу, мають високу здатність до деградації. Наявність бокових відгалужень у полімерному ланцюзі часто сприяє деградації [21].

Потрапляючи в навколишнє середовище ПМ піддаються впливу цілої низки різноманітних природних факторів, які можна розділити на дві групи: біотичні та абіотичні. Наслідком впливу абіотичних факторів є кислотний і лужний гідроліз, окиснення, фотодеградація; біотичних – гідроліз за участю продуктів метаболізму МО і ферментативний гідроліз та окиснення [22-24].

Деградація абіотична (*abiotic degradation*) - деградація матеріалу, викликана різноманітними чинниками, окрім біологічних (без участі живих організмів і ферментів); це може бути: тепло, механічні навантаження,

гідроліз, окиснення і ін. [25].

Біодеградація, деградація біологічна або деградація біотична (*biodegradation, biological or biotic degradation*) – процес деградації викликаний біологічними чинниками, перш за все ферментами та метаболітами, продукованими різними МО. Процес біодеградації супроводжується гідролітичним ферментативним розщепленням полімеру. Оскільки розміри подібних ферментів досить великі, їх проникнення в матрицю полімеру мало ймовірно, і звичайно процес біодеструкції відбувається в напрямку від поверхні в глибину ПМ [19, 26-28].

Процесу біодеградації передуює процес біодетеріорації – зміна хімічних або фізичних властивостей полімеру під дією МО [27].

Автори [29] пропонують наступну класифікацію деградабельних в умовах довкілля полімерів (рис. 1.2).

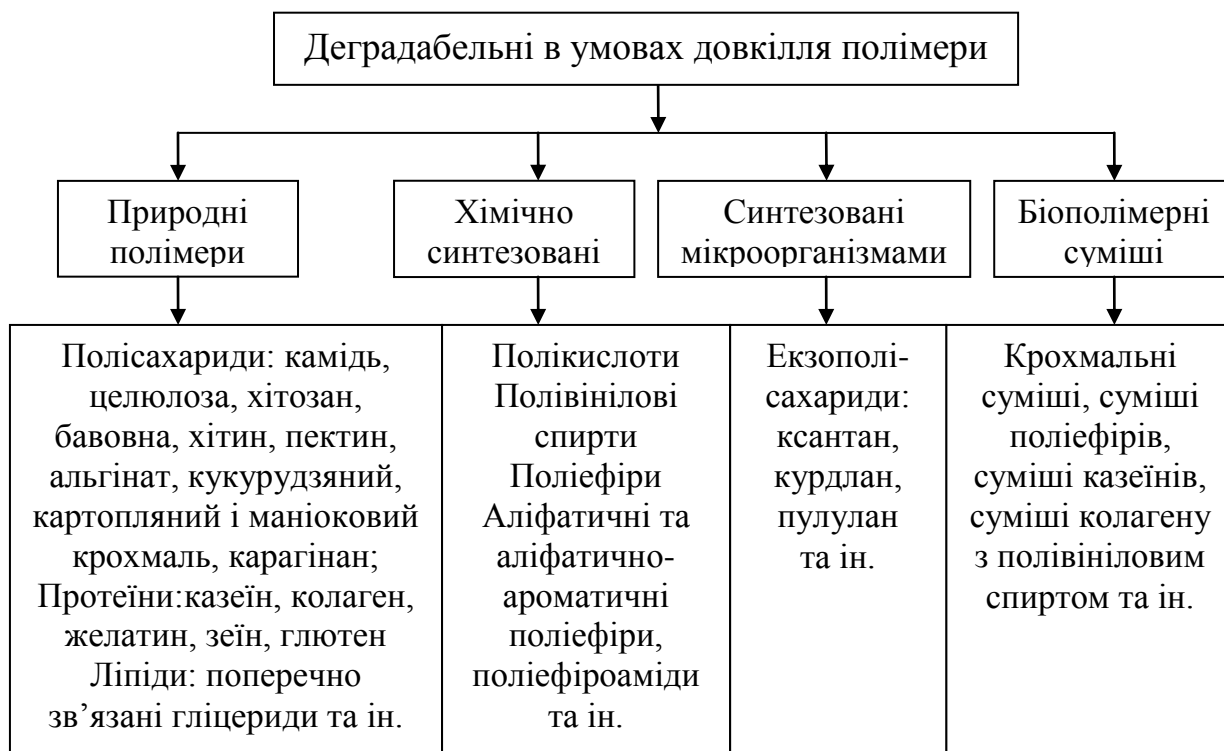
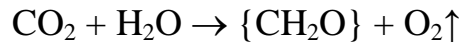


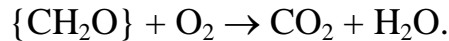
Рис. 1.2. Класифікація деградабельних полімерів та їх номенклатура.

Рівновага в біосфері підтримується завдяки фотосинтезу рослин, який акумулює енергію сонця ($h\nu$), зв'язуючи вуглець з атмосферного

вуглекислого газу в формі високоенергетичної біомаси, яку зображують як $\{CH_2O\}$:



Біодеградація аеробна (*aerobic biodegradation*) – біодеградація в умовах атмосферного повітря:



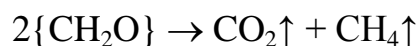
Аеробну деградацію за участю МО зображено на рис. 1.3. [30]:



Рис. 1.3. Загальний механізм деградації пластиків в аеробних умовах.

Біодеградація цілковита (остаточна) (*ultimate biodegradation*) – повний розклад матеріалу під дією МО: в аеробних умовах до CO_2 , H_2O і біомаси.

Біодеградація анаеробна (*anaerobic biodegradation*) – біодеградація, що відбувається під дією МО без доступу повітря:



В результаті цього процесу утворюється метан, тому процес ще називають біометанізацією. Таким чином в анаеробних умовах має місце повний розклад матеріалу під дією МО до CO_2 , CH_4 і біомаси.

Автори [31] приводять загальну схему деградації ПМ в різних умовах (рис. 1.4).

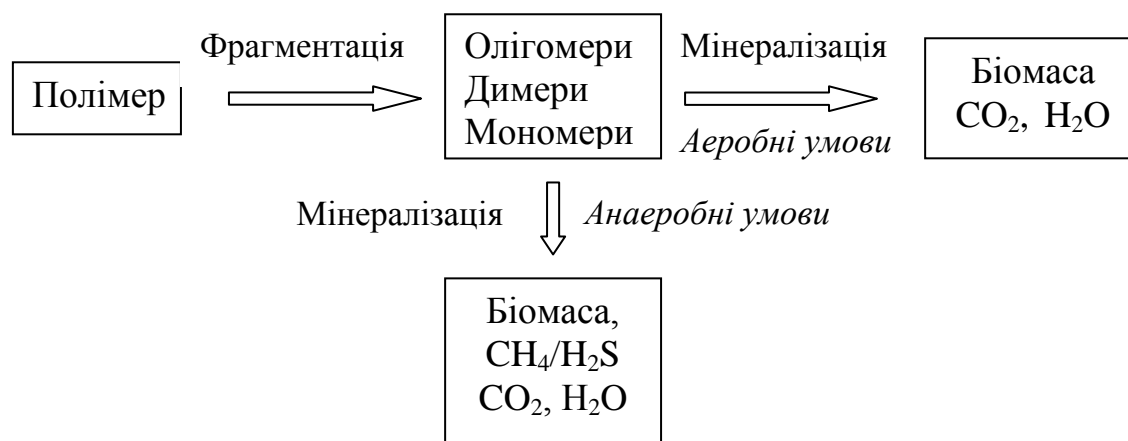


Рис. 1.4. Схема деградації ПМ в аеробних та анаеробних умовах.

Ферментативна деградація полімерів (тобто каталітичний процес під дією сполук біологічного походження) шляхом гідролізу включає два етапи: спочатку відбувається прикріплення (адгезія) ферменту на поверхні субстрату, а потім фермент каталізує гідролітичне розщеплення. Під час деградації екзоферменти МО руйнують довгі макромолекули з утворенням менших за розміром молекул (олігомерів, димерів і мономерів).

Цей процес називається фрагментацією або деполімеризацією. Продукти деполімеризації можуть проникати через зовнішню напівпроникну мембрану клітини МО і піддаватись мінералізації [31].

Мінералізація (*mineralisation*) – перетворення біодеградабельного матеріалу в CO_2 , H_2O , неорганічні речовини і біомасу [32].

1.3. Методи оцінки деградації полімерних матеріалів

Перші спроби створення деградуючих в умовах довкілля ПМ були проведені в 1980-х рр. Гріффіном. Він отримав поліолефіни, наповнені Кр (вміст Кр 6-15 мас %) [33], який вводився з метою збільшення площі поверхні, доступної для атаки МО. Однак з'ясувалось, що такі системи лише умовно деградабельні, а тому неперспективні з екологічної точки зору. Пізніше було встановлено, що подібні матеріали в кращому випадку здатні

лише розшаровуватись і деградації піддається тільки ПС складова, в той час як поліолефіни не зазнають абсолютно ніяких змін [34].

Стало очевидним, що розвиток і застосування ПМ, здатних до деградації, неможливий без розробки методів оцінки ступеню їх деградації, а саме розробки стандартів, які могли б цілком об'єктивно дати матеріалу визначення «деградує» для кожного окремого випадку. В розробці даних стандартів задіяні спеціальні міжнародні і національні організації: International Organization for Standardization (ISO), American Society for Testing and Materials (ASTM), Japanese Standards Association (JIS) і European Organization for Standardization (EN) [35].

Програма випробування на (біо)розкладання включає три етапи. На першому етапі проводять випробування на стійкість до зовнішніх факторів (ASTM D 6954-04; ASTM D 5208; ASTM D 5510). Даний тест викликає прискорене окиснення ПМ, яке побічно контролюється за зменшенням ММ і втратою фізико-механічних властивостей. На другому етапі проводять випробування на біорозкладання – контрольований тест на компостуємість (ISO 14855; EN 13432; ASTM D 6400; ASTM D 6868). Вкінці, на третьому етапі, проводять випробування на екотоксичність (EN 13432; OECD № 207 – тест на земляні черв'яки і OECD № 208 – тест на ріст рослин) [36]. Однак на даний час провести такі випробування в Україні і країнах пострадянського простору практично неможливо через відсутність сертифікованого центру, оснащеного сучасним обладнанням для випробувань і кваліфікованими спеціалістами.

Авторами роботи [37] систематизовано дані інформаційного пошуку по методам оцінки (біо)розкладання деградабельних ПМ з метою вибору методології, що відповідає критеріям швидкості, надійності, адекватності результатів реальним умовам деградації ПМ.

Методи оцінки (біо)розкладання поділені за наступними критеріями:

- умови проведення випробувань (лабораторні або натурні);
- тривалість (довготривалі або експрес-методи);

- рівень регламентації (стандартизовані і нестандартизовані);
- параметр (біо)розкладання, що визначається – передбачає дослідження кінетики зміни характеристик деградабельних ПМ (біообростання, маса, деформаційно-міцнісні показники, ступінь деградації макро-, мікро- та молекулярної структури зразків, ММР полімерного зв'язуючого і ін.) або складу та властивостей біологічної системи, в якій протікає біодеструкція (дихальна активність, кислотність, хімічний і мікробіологічний склад ґрунту чи іншого біологічного середовища і ін.).

Найбільш загальним критерієм класифікації є умови проведення випробувань деградабельних ПМ на біорозкладання в лабораторних умовах: випробування на грибостійкість, оцінка газовиділення (метод Штурма), імітація природних ґрунтових умов, інкубування з МО, компостування, а також радіоізотопний метод, метод відриву при центрифугуванні, біоіндикаторні і спектральні методи.

Перевагами лабораторних методів дослідження (біо)розкладання ПМ є: можливість варіювання в заданому напрямку біохімічного складу середовища, температури, вологості та інших умов випробування зразків; вивчення здатності окремих штамів МО до утилізації ПМ і цілеспрямований підбір найбільш активних мікробних асоціацій; використання для оціночних дослідів самого простого і швидкого методичного підходу. Разом з тим лабораторні методи не завжди дозволяють моделювати комплекс ендо- та екзогенних факторів, що визначають процес (біо)розкладання ПМ в природному середовищі. Для цього проводять натурні випробування ПМ: випробування на мікробіологічну стійкість, тест при закопуванні в ґрунт (Burial Test) [38]. Натурні методи – довготривалі і трудомісткі, однак дозволяють отримати найбільш достовірні дані про кінетику і механізм деструкції ПМ, так як у цьому випадку умови досліджень максимально наближені до реальних умов, на відміну від лабораторних методів, які передбачають створення штучних умов, що приводять до прискореного руйнування полімеру. Складність інтерпретації результатів натурних

випробувань полягає в тому, що в природному середовищі відбуваються неперервні зміни її хімічного і мікробіологічного складу, температури, вологості, кислотності, умов аерування і т.д.

Серед сучасних методів контролю за процесами (біо)розкладання полімерів, які цілком доступні широкому колу лабораторій і можуть застосовуватись на практиці слід назвати:

- візуальне спостереження (підвищення шорсткості поверхні, зміна кольору, поява дефектів і біоплівки);
- зміни фіксують за допомогою сканувальної електронної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії, диференціальної сканувальної калориметрії, ЯМР-спектроскопії, дифракції рентгенівських променів, фотоелектронної рентгенівської спектроскопії, вимірюванням контактного кута змочування;
- контроль втрати маси зразком в часі при закопуванні в ґрунт або при знаходженні в модельному середовищі;
- зміна фізико-механічних показників і ММР;
- оцінка газовиділення (CO_2) і газопоглинання (O_2) [6, 39].

Комплексний аналіз результатів даних випробувань дозволить оцінити здатність ПМ піддаватись деградації в умовах навколишнього середовища, а значить і підібрати такі умови синтезу і компонентний склад, які б забезпечували певний термін служби і швидкість розкладання.

1.4. Природні сполуки в макромолекулах поліуретанів як промодутери деградації

Підвищена зацікавленість в зниженні залежності полімерного виробництва від нафтових ресурсів сприяє розробці нових полімерів з використанням відновлюваних ресурсів як джерела сировини.

Близько 99 % всіх ПМ виробляється з основних невідновлюваних джерел енергії, включаючи природний газ, нафту, вугілля, які використовуються в виробництві ПМ і як вихідні матеріали, і як джерело

енергії. Сукупність різних факторів, зліт цін на нафту, підвищення інтересу у всьому світі до відновлюваних ресурсів, зростання занепокоєння у зв'язку з викидами парникових газів, особлива увага до утилізації відходів породжує зацікавленість в полімерах, що здатні деградувати в умовах довкілля, та в ефективних способах їх виробництва.

Рослини володіють великим потенціалом для того, щоб стати «фабриками» по виробництву пластмас. Нові технології вирощування та переробки рослин дозволяють скоротити різницю в вартості між синтетичними та біополімерами, а також вдосконалити властивості матеріалів. Відновлювані природні ресурси є практично невичерпним джерелом сполук, використання яких як вихідних компонентів для отримання ПМ обумовлена можливістю їх хімічної модифікації [40-41]. Огляд літератури показує, що зростає кількість публікацій, присвячених отриманню полімерів на основі рослинної та тваринної сировини, насамперед такої як:

- вуглеводи: целюлоза та її похідні [42-45], крохмаль [46-54], хітин та хітозан [55-58], натрій альгінат [59-65], лактоза [66-69], сахароза [70-72] та ін.;

- тригліцериди: пальмова, соєва, лляна, рицинова, кукурудзяна, ріпакова кунжутна, соняшникова олії, риб'ячий жир [73-81];

- білки [82-85], використання яких дозволяє отримати матеріали з визначеним комплексом властивостей, а головне надати здатність розкладатись в різних умовах: ґрунті, компості, морській і річковій воді, стічних водах і т.д. [86-88].

Як показує огляд літератури, пошуки щодо створення деградуючих в умовах довкілля полімерів ведуться в трьох напрямках:

- 1) додавання до полімеру спеціальних сполук або введення в структуру його макромолекули функціональних груп, що сприяють прискореній окислювальній або фотодеструкції;

2) отримання композитів багатотонажних полімерів з природними біодеградуєчими сполуками, які здатні в деякій мірі ініціювати розпад синтетичної складової;

3) синтез деградуєчих в умовах довкілля полімерів на основі промислово освоєних синтетичних продуктів з природними сполуками у складі основного ланцюга.

Оскільки перші два напрямки потребують великих капітальних затрат на створення нових виробництв, то перспективним методом надання макромолекулам здатності до руйнування стало вбудовування природних сполук в їх архітектуру, що значно прискорює біодеградацію [89]. Розвиток даного напрямку дозволить отримувати екологічно безпечні ПМ з регульованим терміном служби і широким діапазоном експлуатаційних властивостей [90-92].

1.4.1. Поліуретани та пінополіуретани на основі вуглеводів. Вуглеводи – це органічні сполуки загальної формули $C_m(H_2O)_n$, причому співвідношення $C_m : (H_2O)_n$ завжди дорівнює 2:1. Вуглеводи також можна розглядати як гідрати Карбону, звідси назва карбогідрати (*carbohydrates*). Цей термін найбільш часто використовується у англійській літературі.

Вуглеводи – велика родина природних сполук, які виконують численні функції в природі, такі як збереження та транспорт енергії (глюкоза, крохмаль, глікоген), структурних компонентів (целюлоза в рослинах та хітин у членистоногих, грибів та деяких бактерій) та як складові коензимів та генетичних молекул (ДНК та РНК) та ін. Вуглеводи поділяють на три великі групи: моносахариди, олігосахариди та полісахариди.

Нові ПМ на основі вуглеводів можна отримати кількома шляхами:

- модифікацією природних ПС методами полімераналогічних перетворень;
- використанням їх у сумішах з синтетичними полімерами;

- введенням ланок з природних сахаридів у структуру макромолекули полімеру [93].

Основна частина теоретичних і експериментальних робіт спрямована на створення фізичних сумішей природних полімерів з синтетичними. Однак під час деградації таких композицій, головним чином руйнується лише природний компонент, синтетичний же не зазнає відчутних змін. Тому це не дозволяє до кінця вирішити проблему утилізації відпрацьованого матеріалу. Модифікація природних полісахаридів методами полімераналогічних перетворень не завжди дає можливість отримати матеріали з необхідними експлуатаційними характеристиками.

Введення ланок з природних вуглеводів у структуру макромолекули полімеру сприяє фрагментації та подальшому її розкладанню, що є одним з найефективніших методів боротьби із забрудненням навколишнього середовища полімерними відходами.

Моносахариди – широко представлений клас вуглеводів, однак у вільному вигляді в живих організмах зустрічається рідко (крім Гл і фруктози). У складі складних вуглеводів присутні у всіх клітинах. Моносахариди мають велике біологічне значення, завдяки чому знаходять застосування в медицині та фармакології [94-95]. В промислових масштабах їх добувають гідролізом оліго- та полісахаридів. Найпоширенішими в природі моносахаридами є D-глюкоза, D-фруктоза, D-галактоза, D-маноза та ін. Кожна молекула моносахариду має кілька вільних гідроксилів, що відкриває можливості для їх хімічної модифікації. В сукупності з доступністю, повсюдним знаходженням в природі, порівняно низькою вартістю моносахариди викликають інтерес як потенційна сировина для синтезу на їх основі полімерів [96].

Авторами [97] проведено оцінку деградації ПУ на основі Гл з використанням ІЧ-спектроскопії. Було відмічено, що зразки на основі 1,4-бутандіолу з мінімальною кількістю Гл значно відрізнялись від інших зразків. В ІЧ-спектрах зразків ПУ після деградації в ґрунті протягом 4 місяців

не спостерігалось значних змін. Значні зміни, пов'язані з деградацією, в ІЧ-спектрах почали спостерігатись лише через 12 місяців інкубації.

Різними авторами отримано йономерні ПУ (ІПУ), що містять в складі основного ланцюга молекули Гл [98-102], фруктози, Сз [101-102] і Лз [99-100]. Показано, що введення до полімеру 15 % Лз збільшує міцність в момент розриву на 53 %, а відносне подовження на 32 % порівняно зі зразками, які не містять вуглеводу. Для глюкозовмісних зразків вказані перевищення складають 30 % і 15 % відповідно. Втрата маси зразками плівок з вуглеводами після 6 місяців інкубування в ґрунті в 8-9 разів перевищує даний показник для зразків, які не мають у своєму складі вуглеводу [99]. Введення до таких плівок Кр клейстеру на стадії подовження ланцюга приводить до підвищення водопоглинання та адгезії МО, що прискорює деструкцію в ґрунті [100].

Для отримання деградуючих ПУ лінійної будови використовують функціональні похідні моносахаридів, наприклад, метил 2,6-ді-*O*-півалоїл- α -D-глюкопіранозид та метил 4,6-*O*-бензиліден- α -D-глюкопіранозид, що мають у своєму складі по 2 вільні ОН-групи [103].

Відомим є спосіб отримання ПУ з використанням моно- та дисахаридів як подовжувачів ланцюга [104]. Такі полімери мають високі фізико-механічні показники, а дослідження їх біосумісності показали, що вони можуть використовуватись як імпланти з регульованим строком служби – зразки в значній мірі піддаються біодеструкції вже після 6 місяців імплантації [105].

Олігосахариди – важливий та широко поширений клас вуглеводів, молекули яких побудовані з кількох залишків моносахаридів, з'єднаних глікозидними зв'язками. Відповідно до ступеня полімеризації розрізняють дисахариди, трисахариди, тетрасахариди і т.д. Найбільше практичне використання знаходить Сз, яка за масштабами щорічного виробництва (більше 100 млн. т) займає одне з перших місць серед індивідуальних органічних сполук. В менших кількостях виробляються Лз та

циклодекстрини, що знайшли застосування в фармацевтичній промисловості [95].

Завдяки наявності глікозидних зв'язків олігосахариди можуть легко піддаватись ферментативному розщепленню з утворенням моносахаридів, які є джерелом живлення для МО. Ця властивість визначила можливість використання олігосахаридів при створенні деградуючих [106] та біосумісних полімерів та гідрогелів на їх основі [69, 107-110].

Отримано ПУ, що містять Сз з вільними або заблокованими гідроксильними групами в головному ланцюзі [111]. ^{13}C ЯМР-спектроскопічні дослідження показали, що реакція конденсації діізоціанату з Сз відбувається не тільки в положенні 6 і 6', тому уникнути розгалуження макроланцюга неможливо.

На основі моносахаридів (Гл) і дисахаридів (Лз, Сз) було виготовлено жорсткі та напівжорсткі ППУ, що можуть бути використані як ізоляційний матеріал для стін та покрівлі [112].

Авторами [113] запатентовано деградуючі піни, що містять в своєму складі до 24-44 % природних вуглеводів (ксилози, арабінози, Гл, Сз, Мз, сиропу декстрази, мальтодекстринів, декстринів, а також кукурудзяного, рисового, картопляного та маніонікового Кр), та можуть бути використані як пакувальний матеріал для електротехніки, у сільському господарстві та для одноразової упаковки продуктів харчування. Період деградації таких матеріалів при закопуванні у ґрунт складає 120 днів. Оскільки автори не наводять даних про характер деструкції, ми можемо зробити припущення, що йдеться про часткову фрагментацію.

Заявлено створення частково деградуючих ПУ та ППУ на основі меляси [114-115] та її суміші з КО, моно- і дисахаридами [116-117]. Меляса – це побічний продукт виробництва цукру, який містить, головним чином, суміш природних вуглеводів (58-60 % Сз) і воду (до 38%). При синтезі використовують додаткові спінюючі агенти - галогенвуглеводні, пентани нормальної та циклічної будови, їх суміші. Деградацію таких ППУ вивчали з

застосуванням бактерій *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 13388 та *Serratia Marcescens* ATCC 13880. Використання останньої культури найбільш бажано, оскільки *Pseudomonas aeruginosa* не перетравлює Сз, тобто вона для неї не є джерелом живлення [116].

ПС – полімерні вуглеводи, молекули яких побудовані з моносахаридних залишків, з'єднаних глікозидними зв'язками. ПС в природі складають головну масу органічної речовини, що знаходиться в біосфері Землі. В живих організмах вони виконують три важливі типи біологічних функцій, виконуючи роль енергетичного резерву, структурних компонентів клітин і тканин або ж захисних речовин.

Целюлоза відноситься до структурних ПС і є головним «арматурним» матеріалом в клітинних стінках рослин, водоростей, грибів. Целюлозу як джерело сировини для отримання ПМ, в тому числі хімічних волокон, почали використовувати в кінці ХХ століття. Спочатку джерелом целюлози були природні волокна, в першу чергу бавовна. Пізніше по мірі розвитку процесів варіння целюлози все більшого значення набула деревна целюлоза, що використовується для процесів хімічної переробки.

Вміст целюлози в волокнах плодів бавовнику 95-98 %, в луб'яних волокнах (льон, джут, рамі) 60-85 %, в тканинах деревини 40-55 %. Для покращення експлуатаційних характеристик бавовняних тканин запропоновано модифікувати їх поверхню ПУ. При обробці тканини водною дисперсією на основі блокованого МДІ відбувається приєднання ізоціанатного фрагмента по ОН-групах целюлози [118].

В роботі [119] як матричний полімер використовувався сегментований ПУ, а як наповнювач – порошкоподібна мікрокристалічна целюлоза. Експеримент на модельних системах показав, що целюлоза не взаємодіє з NCO-групами і тому виступає в ролі інертного наповнювача ПУ матриці. Тому, через кристалічну структуру та погану розчинність нативної целюлози, перевагу надають її похідним або сумішам з іншими полімерами [120-122].

Модифіковані целюлози. Першим видом синтезованого на основі целюлози полімеру була нітроцелюлоза, пізніше з'явилися процеси отримання мідноамічних волокон, потім віскозних волокон. На базі целюлози як вихідної сировини було створено велику кількість різних технологій її переробки, а також отримання ПМ, а саме ефіроцелюлозних пластиків, гідратцелюлозних волокон і плівок, віскозних, ліоцелу, ацетатних, різноманітних видів модифікованих волокон і ін. [123-125].

При створенні ППУ, які піддаються деградації, поширення набули функціональні похідні целюлози: ацетил-, ацетатпропіонат-, ацетилбутират- [126], етилоксиетил- [127], триацетат- (ММ 2000-4000) [126, 128], ацетил- [129], 2-гідроксиетил- [129], натрійкарбоксиметил- [129] та інші [45].

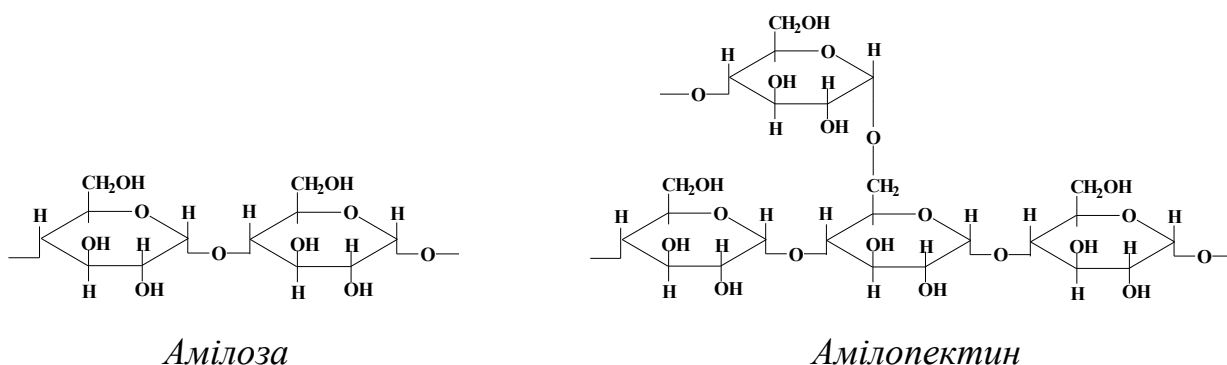
Авторами [127] запропонований спосіб одержання гіпотетично деградабельних композитів, що містять етилоксиетилцелюлозу. Вона має більш низький ступінь кристалічності ніж целюлоза [130], тому досить легко вступає у взаємодію з NCO-групами вихідного ІФП. Однак, нажаль, немає інформації щодо деградації даних полімерних композицій.

Лігноцелюлоза. В останні роки значну увагу почали приділяти використанню відходів сільськогосподарського виробництва і садівництва, деревообробної промисловості, таких як соломка пшениці, рисова лузга, тирса і інше для виробництва ПУ [131-134] та ППУ [135-137]. Підготовка сировини в основному зводиться до зрідження, тобто переведення у рідку фазу целюлози, геміцелюлози, лігніну [29, 46, 138-139]. ПУ та ППУ на основі таких композицій мають вищі показники деградації та абсорбції води в порівнянні зі звичайними ПУ та ППУ, виготовленими без додавання рослинної сировини [140-143].

Використання відходів деревної промисловості викликає деякі труднощі. Так, лише 30 % залишків бамбукової деревини можна перевести в рідкий стан. Для зменшення вартості ППУ до залишків бамбукової деревини додають кукурудзяний Кр. Отриманий таким способом ППУ має прийнятні механічні властивості та деградує протягом року на 12,5 % [144].

Кр – основний резервний ПС рослин, відкладається у клітині у вигляді зерен, діаметр яких коливається від 2 до 100 мкм. Основними джерелами його промислового отримання є картопля (до 24 %), пшениця (до 75 %), кукурудза (до 72 %), рис (до 86 %) [145-148].

Відомі дві його форми: α -амілоза та амілопектин. α -амілоза (ММ від 10 до 160 тис.) складається з лінійних ланцюгів сотень і тисяч молекул α -D-глюкопіранози, з'єднаних глікозидними зв'язками α (1 \rightarrow 4). Амілопектин (ММ досягає 1 млн.) відрізняється від α -амілози тим, що його ланцюги мають багато розгалужень, які зустрічаються через кожні 20-30 залишків.



В чистому вигляді *Кр* не є плівкоутворюючою речовиною, тому його переробка на стандартному технологічному обладнанні можлива тільки у сумішах з іншими речовинами [149-150].

Заявлено одержання гіпотетично деградабельних йономерних ПУ композицій з прийнятними фізико-механічними характеристиками, вміст *Кр* в яких складає від 10 до 90 % [151], а також йономерних ПУ на основі поліолу, виготовленого з рапсової олії та з додаванням пшеничного *Кр* [51]. Диспергуванням аніонного олігоуретанового форполімеру на стадії подовження макроланцюга водним розчином *Кр* отримано потенційно деградабельні йономерні ПУ композиції [152]. Матеріали поєднують у собі високі технологічні характеристики і здатність до деградації: адгезія мікроорганізмів *Bacillus subtilis* до поверхні *Кр*-вмісних плівок, що є першим актом біодеградації, на порядок вища в порівнянні з ПУ матрицею [153]. Крім того, *Кр*-вмісні зразки в більшому ступені піддаються лужному і кислотному гідролізу в порівнянні з йономерною ПУ матрицею [154].

Завдяки наявності вільних ОН-груп Кр, як поліол, може реагувати з діізоціанатами, утворюючи ПУ [48, 50, 155-158], а при наявності спінюючого агента - ППУ [159-162]. Автори [163-165] для отримання ПУ використовують Кр, модифікований різними сполуками. Ацильований пропіоновим ангідридом Кр краще змішується з ПУ та утворює більш стійкі водні розчини. Однак, деградація таких композитів під дією ґрунтової мікрофлори відбувається значно повільніше, ніж композитів з немодифікованим Кр. Так, при вмісті пропіонату Кр в композиті 20 %, втрата маси зразками після 3-х місяців інкубування в ґрунті склала 3 % [166].

Цікавим є спосіб виготовлення високоеластичних та високопружних ППУ, придатних для виробництва автомобільних сидінь з кори австралійської акації *Acacia tearnsii* (КА) та кукурудзяного Кр (КК). Відомо, що кора дерев містить таніни (група фенольних сполук рослинного походження з великою кількістю ОН-груп), які поряд з Кр у даному випадку виконують роль поліюла. При синтезі вихідну рослинну сировину переводили у рідку фазу за допомогою розчинника, який містив поліетиленгліколь та гліцерин. Синтезовано ППУ з різним вмістом таніну: від 0 % до 48,5 %. Пружність і густина пін зростають зі зростанням вмісту КА. 20 % нерозчинного осаду з КА, що залишається після зрідження, сприяє покращенню вогнестійкості. Вказані ППУ також зарекомендували себе як добрі носії для контрольованого вивільнення добрив. Останні повністю переходять у ґрунт, оскільки піна поступово розкладається. Втрата маси зразків ППУ після витримувannya в ґрунті протягом 6 місяців склала від 9 до 17 % для зразків з різним вмістом КК і КА. Найбільша втрата маси (17 %) спостерігалася для зразків, які містили 15 % КК і 15 % КА в ППУ [145-146].

Хітин— природна сполука з групи азотвмісних ПС: полі-N-ацетил-D-глюкозо-2-амін, полімер з залишків N-ацетилглюкозаміну, зв'язаних між собою В-(1→4)-глікозидними зв'язками.

Авторами [167-172] запропонований спосіб одержання ПУ на основі хітину, що полягає у взаємодії ІФП з хітином або сумішшю хітину і бутандіолу.

Хітозан - полі- β -1,4-2-дезоксид-2-аміно-D-глюкопіраноза (продукт деацетилювання хітину) широко використовується в теперішній час і має гарні перспективи більш повномасштабного використання в майбутньому, що пов'язано з наявністю відновлюваних джерел сировини для його добування [173-174].

Хітозан має комплекс унікальних властивостей, таких як нетоксичність, біосумісність з тканинами живих організмів, здатність до утилізації в природі шляхом деградації, а також легко піддається хімічній модифікації. Останню можна проводити в двох напрямках: по функціональних групах ланки глюкозаміну або зниженням молекулярної маси хітозану до утворення олігомеру, здатного розчинятись у воді ($\text{pH} \sim 7$) [175].

Введенням хітозану до ПУ-матриці можна відчутно збільшити здатність полімерних композитів до деградації. Дослідження показали [176], що однорідні плівки можна отримати змішуючи від 5 до 25 мас.% хітозану та сегментованого ПУ, з подальшим компресійним формуванням сумішей при температурі 150 °С. Через 8 тижнів витримання у ґрунті втрата маси зразків з найбільшою кількістю хітозану (25 мас. %) становила ~20 %, однак слід відмітити, що зразки стали крихкими, втратили свою міцність та еластичність на відміну від вихідного ПУ [177].

Альгірати - лінійні ПС природного походження (ММ від 32 до 600 тис.), що являють собою співполімери β -D-мануронової і α -D-гулууронової кислот, сполучених 1 \rightarrow 4 зв'язками. Зазвичай їх добувають з коричневих водоростей [173].

Авторами [178] синтезовано ППУ з використанням Na-Ал в суміші з синтетичними поліолами та 1,6-гексаметилендіізоціанату. Отримані ППУ є еластичними, мають структуру закритих пор круглої або дещо витягнутої форми. Утворення уретанових зв'язків між Na-Ал і діізоціанатом доведено

ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Такі ППУ завдяки покращеній гідрофільності використовуються для покриття ран як штучні замінники шкіри, що має значення для видалення ексудату та швидкого загоєння ран.

Альгінова кислота та її солі піддаються фрагментації під дією ферментів *Pseudomonas alginolyticus* [179]. Гіпотетично деградабельні ПУ-альгінатні композиції отримані шляхом змішування йономерного ПУ на основі оліготетраметиленгліколю та 5 % водного гелю Na-Ал. За рахунок поперечної зшивки ПУ-альгінатних композицій йонами Ca^{2+} збільшується міцність отриманих плівок та формуються більш жорсткі структури. Розривна міцність також зростає зі збільшенням частки Na-Ал, досягаючи максимального значення (36,5 МПа) при його 50 % вмісті. Характерною властивістю отриманих композицій є контрольований ступінь набухання, що зумовлює їх використання для створення матеріалів біомедичного призначення для контрольованого вивільнення лікарських препаратів в трансдермальних системах, а також матеріалів для захисту продуктів харчування [58].

1.4.2. Поліуретани та пінополіуретани на основі рослинних олій. РО являють собою тригліцериди ВЖК та, будучи нетоксичними біодеградабельними природними сполуками з майже невичерпними поновлюваними запасами, і завдяки наявності різноманітних функціональних груп є благодатним матеріалом для хімічної модифікації та отримання на їх основі різноманітних покриттів, біопалив, мастил, косметики, фарб, препаратів народної медицини, а також полімерів, таких як поліестери, алкідні, епоксидні смоли, поліоли, поліетери, поліестераміди, поліуретани та ін. [180-182].

ПУ на основі РО мають важливе значення через відносну простоту підготовки вихідної продукції, відмінні властивості отриманих виробів та універсальність їх застосування при виробництві піноматеріалів, покриттів, пластирів, герметиків, еластомерів та ін. [183-186].

Відомо, що структура тригліцеридів складна, кожна РО має характерний склад ВЖК, який може варіювати та залежить від багатьох умов: погодних, кліматичних та агротехнічних особливостей вирощування, сортової приналежності олійної культури, типу ґрунту і т. д. Властивості ПУ, отриманих на основі РО, також залежать від ряду факторів: тип, склад і розподіл залишків ВЖК у структурі тригліцериду; кількість, розподіл, місце розташування в макромолекулі подвійних зв'язків; тип, розміщення та структура ізоціанатів; частка уретанових груп в готовому полімері [187-190].

Залишки ВЖК, що входять до складу РО містять різні функціональні групи, такі як гідроксильні, епоксидні та оксидні групи, подвійні зв'язки, що відкриває можливість їх хімічної модифікації. У рициновій олії (КО) більшу частину становлять радикали рицинолевої кислоти, які містять у своєму складі гідроксильні групи. КО та гідроксилвмісні похідні РО, що включають діоли, тріоли, поліоли, поліестери, алкіді, поліестераміди, поліетераміди та ін., можуть бути використані для виготовлення на їх основі ПУ.

Завдяки наявності трьох гідроксилів КО може використовуватись при отриманні розгалужених або зшитих ПУ як трьохфункціональний олігоестер [191-194]. Для отримання лінійних ПУ один гідроксил блокують ФІЦ [195]. В літературі також зустрічаються способи отримання поліолів конденсацією рицинолевої кислоти [196] та рицинолевої кислоти з гліколями [78].

Загальна будова РО передбачає два основних напрями модифікації їх молекул [197]: розклад гліцерольного центру шляхом взаємодії з речовинами, активними до естерних груп та введення функціональних груп в аліфатичний ланцюг зі збереженням структури тригліцериду.

Найбільш розповсюдженими реакціями першого напрямку модифікації РО є переестерифікація та аміноліз. Переестерифікацією КО з лляною (ЛО) або соняшниковою олією можна отримати суміш продуктів реакції з функціональністю від 1 до 3. Внаслідок гліцеролізу РО отримують суміш моно- та дигліцеридів ВЖК. Отримані сполуки використовують як поліольну

основу для синтезу ПУ [198-200] або піддають подальшим перетворенням для отримання полімерів інших класів: стиролів [201], алкідних смол [202].

Широко розповсюдженими способами отримання олігомерів для синтезу полімерів є функціоналізація подвійних зв'язків шляхом епоксидування, ізомеризації, гідроформілювання, відновлення та обміну [81, 203-207].

Таким чином, кількість публікацій відносно синтезу ППУ, які містять фрагменти вуглеводів або РО у складі макроланцюга достатньо невелика, що пов'язано передусім з труднощами його проведення: хімічної модифікації, підбору оптимальних умов з метою отримання полімеру строго визначеної будови.

* * *

Огляд літератури показує, що створення деградуючих в умовах довкілля полімерів, здатних після закінчення терміну їх експлуатації деградувати на безпечні не тільки для людини але і всієї природи компоненти, є першим кроком на шляху до вирішення проблеми охорони навколишнього середовища та утилізації полімерних відходів. Одним із головних напрямів розвитку робіт в цій галузі є надання або підвищення здатності до деградації синтетичним полімерам шляхом їх суміщення з природними сполуками. Однак під час деградації таких композицій, головним чином руйнується лише природний компонент, синтетичний же не зазнає відчутних змін. Відповідно, обов'язковою умовою здатності до деградації полімеру є введення ланок з природних сполук у структуру макромолекули полімеру, що сприяє фрагментації та подальшому її розкладанню та є одним з найефективніших методів боротьби із забрудненням навколишнього середовища полімерними відходами. Проте структура, властивості та їх вплив на здатність до деградації подібних матеріалів в умовах довкілля є недостатньо з'ясованими, а тому мають стати об'єктом детального систематичного дослідження з метою встановлення

загальних закономірностей для підбору компонентів і вибору технології отримання стійких при експлуатації і водночас здатних до деградації по закінченню використання полімерних матеріалів.

У зв'язку з відсутністю вичерпної інформації про аспекти отримання і деградації таких полімерів, нами були поставлені наступні завдання та визначені напрямки подальших досліджень:

- синтез систем на основі моносахаридів та ДС з фенілізоціанатом, що моделюють створення вуглеводвмісних ізоціанатних форполімерів для синтезу ППУ;

- синтез та дослідження властивостей ППУ, що містять у складі основного ланцюга фрагменти ДС, ПС та РО або їх похідних;

- моніторинг змін властивостей та структури полімерів у модельних середовищах, що імітують деструктивні фактори довкілля (інкубування у ґрунт, кислотний і лужний гідроліз).

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Вихідні сполуки та розчинники

2.1.1.1. Олігоетери та олігоестери для синтезу ППУ. Для синтезу ППУ використовували: поліетери – поліоксипропіленгліколі (торгова марка «Лапрол») ММ=3003 (Л-3003) і 5003 (Л-5003) та поліестери – продукт кополіконденсації адипінової кислоти, 1,4 – бутандіолу, триметилпропану ММ=2200 (П-2200) і продукт кополіконденсації гліцерину, діетиленгліколю, адипінової кислоти ММ=503 (П-7) («Радикал», Україна).

Сушили за залишкового тиску 1 – 3 мм рт. ст. і температури $(80 \pm 5) ^\circ\text{C}$ в потоці сухого аргону протягом 8 годин безпосередньо перед синтезом. Вміст води за Фішером не перевищував 0,01 – 0,02 %.

2.1.1.2. Олігоетери та олігоестери для синтезу модельних ПУ. Для синтезу ПУ використовували: поліетер – поліоксипропіленгліколь (торгова марка «Лапрол») («Радикал», Україна) ММ=1002 (Л-1002) та поліестер – продукт поліконденсації адипінової кислоти і 1,4 – бутандіолу ММ=800 (ПДА-800) («Краситель», Україна).

Сушили за залишкового тиску 1 – 3 мм рт. ст. і температури $(80 \pm 5) ^\circ\text{C}$ в потоці сухого аргону протягом 8 годин безпосередньо перед синтезом. Вміст води за Фішером не перевищував 0,01 – 0,02 %.

2.1.1.3. Вуглеводи. В синтезах використовували моно-, ди- та полісахариди природного походження.

2.1.1.3.1. Моно- та дисахариди. Дисахариди лактозу (Лз), мальтозу (Мз) і сахарозу (Сз) та моносахарид глюкозу (Гл) («Merck», Німеччина) попередньо сушили від гігроскопічної води (та кристалізаційної води лактози) до сталої маси за температури 130-135 $^\circ\text{C}$ та залишкового тиску 3-4 мм рт. ст.

2.1.3.2. Полісахариди. При синтезі ППУ в суміш олігоестеру та олігоестеру вводили водні гелі натрій альгінату (Na-Ал), гідроксиетилцелюлози (ГЕЦ), натрій карбоксиметилцелюлози (Na-КМЦ) або картопляного крохмалю (Кр). Для приготування водних гелів ПС попередньо сушили в вакуумі за температури 90 °С протягом 48 годин. Розраховану кількість Na-Ал, ГЕЦ та Na-КМЦ розчиняли в дистильованій воді за кімнатної температури. Розраховану кількість сухого картопляного Кр розмішували в дистильованій воді за кімнатної температури з наступним поступовим підйомом температури до 75 – 78 °С. Розчин витримували 20 хвилин за заданої температури і перемішуванні до досягнення стадії клейстеризації. Таким чином були отримані водні гелі Na-Ал, Кр і ГЕЦ з концентрацією 10 % та водний гель Na-КМЦ з концентрацією 5 %.

2.1.4. Рослинні олії.

Рицинова олія (КО) – тригліцерид рицинолевої кислоти (90 %) та лінолевої і олеїнової кислот (10 %), $n_D^{20} = 0,960$, гідроксильне число 150, йодне число 82-90 («Fluka», Індія).

Ляна олія (ЛО) – тригліцерид лінолевої (15-30 %), ліноленової (45-60 %), олеїнової кислот (15-30 %). Вміст насичених кислот 10 %. $n_D^{20} = 0,930$, йодне число 175-204 («Aldrich», Німеччина).

Соева олія (СО) – тригліцерид лінолевої (50-57 %), олеїнової (23-29 %), стеаринової (4-7 %), ліноленової кислот (3-6 %). $n_D^{20} = 0,919$, йодне число 120-141 («Fluka», Нідерланди). Пальмова олія (ПО) – тригліцерид пальмітинової (35-48 %), олеїнової (35-50 %), лінолевої (6-13 %), стеаринової (3-7 %), міристинової кислот (0,5-6 %). $n_D^{20} = 0,919$, йодне число 50-57 («Fluka», Німеччина).

Всі олії використовували без додаткового очищення.

2.1.5. Каталізатори. При синтезі ППУ як каталізатор уретаноутворення використовували октоат олова (“Балтийская мануфактура”, Росія), як каталізатори газовиділення – діазобіциклооктан (ДАБКО) (“Балтийская мануфактура”, Росія) та трис-

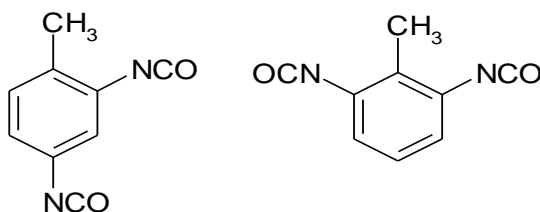
(диметиламінометил)фенол (УП-606/2) (“Химэкс Лимитед”, Росія).

Для реакцій переестерифікації рослинних олій як каталізатор використовували попередньо прожарений за температури 700 °С кальцій оксид.

2.1.6. Стабілізатори піни. При синтезі ППУ як стабілізатори піни використовували: КЕП-2 - блок-кополімер полідиметилсилоксану та алкіленоксидів (“Оргсинтез”, Росія) та вазелінову олію – комерційний продукт (“Медхим”, Росія).

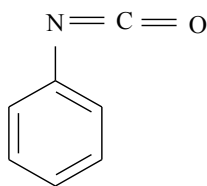
2.1.7. Ізоціанати.

2,4;2,6-толуїлендіізоціанат (ТДІ), $C_9H_6N_2O_2$, $MM = 174,16$, $\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$ ((«Окахим», Росія) – суміш ізомерів 2,4- та 2,6- у співвідношенні 80/20 ($T_{\text{кип}} = (133 \pm 1)^\circ\text{C}$, показник заломлення $n_D^{20} = 1,5678$), структурної формули:



Очищали перегонкою у вакуумі (за залишкового тиску 0,67 кПа, $T_{\text{кип}} = (100 \pm 1)^\circ\text{C}$). Використовували свіжоперегнаним.

Фенілізоціанат (ФІЦ), C_7H_5NO , $MM = 119,12$, $\rho = 1,095 \text{ г/см}^3$ («Merck», Німеччина), структурної формули:



Очищали вакуумною перегонкою (за $T_{\text{кип}} = 49 \pm 2^\circ\text{C}$ та тиску 14 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,3588$).

2.1.8. Інші реагенти та розчинники.

Гліцерин, $C_3H_8O_3$, $MM = 92,09$, $\rho = 1,261 \text{ г/см}^3$. Сушили за залишкового тиску 1 – 3 мм рт. ст. і температури $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$ в потоці сухого аргону протягом 8 годин безпосередньо перед синтезом.

Диметилформамід (ДМФА) очищали від слідів води та амінів шляхом

кип'ятіння попередньо зневодненого сухим сульфатом магнію ДМФА і ТДІ (з розрахунку 1 мл ТДІ на кожні 10 мл розчинника) зі зворотнім холодильником протягом 3 годин з наступною перегонкою в вакуумі в потоці інертного газу.

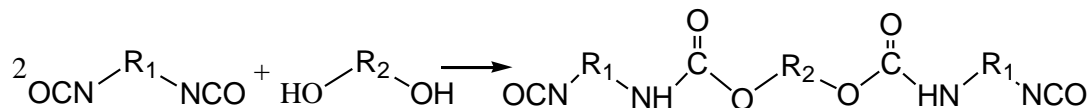
Етилацетат сушили над CaCl_2 та переганяли.

Ацетон переганяли в присутності калій перманганату.

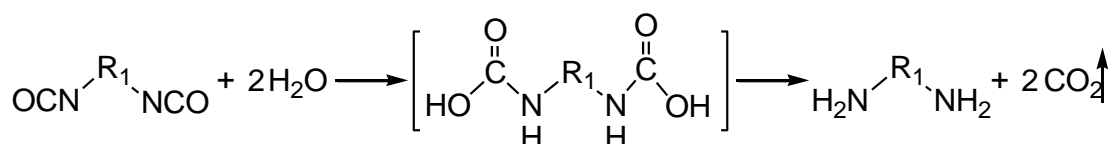
2.2. Методи синтезу

2.2.1. Синтез контрольного пінополіуретану. В дослідженнях як контрольний зразок або зразок порівняння використовували ППУ на основі синтетичних поліетерів та поліестерів, що не містить компонентів рослинного походження (ППУ-матриця). Синтез ППУ-матриці проводили в широкогорлому реакторі, обладнаному механічною мішалкою. В реактор за кімнатної температури вносили дистильовану воду, октоат олова, вазелінову олію, КЕП-2, УП-606/2 (або ДАБКО) і перемішували до утворення гомогенної системи. В отриману масу додавали ПОПГ-3003 (або ПОПГ-5003), премішували та додавали П-2200 (або П-7). Після премішування і отримання гомогенного продукту в реакційну суміш додавали ТДІ, перемішували до появи піни (2-3 хвилини), після чого заливали у форми. Піноутворення відбувається за рахунок карбон діоксиду.

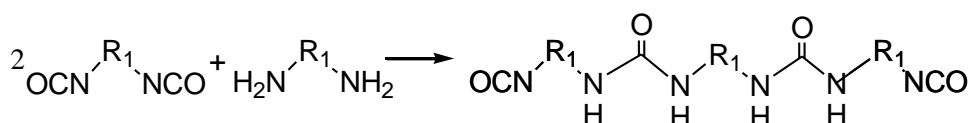
Взаємодія між багатоатомним спиртом та ізоціанатом приводить до утворення уретану і являє собою реакцію росту ланцюга:



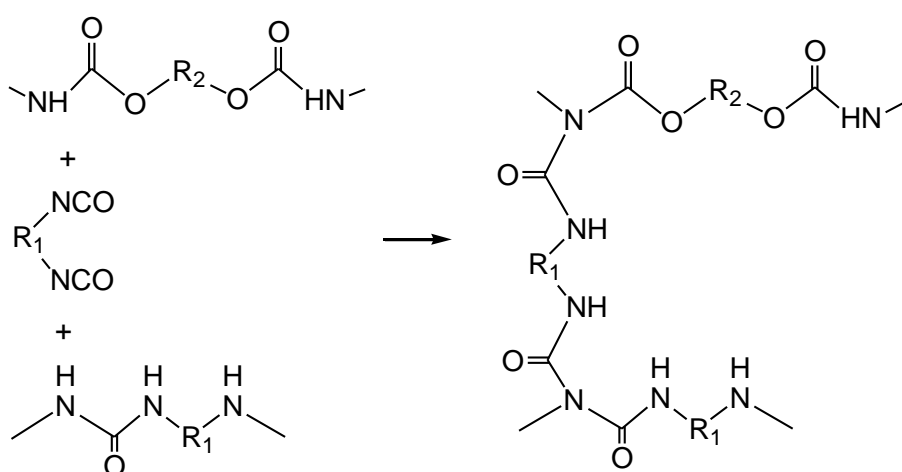
В результаті реакції ізоціанату з водою утворюється нестійка карбамінова кислота, що одразу розкладається з утворенням аміну та карбон діоксиду (за рахунок якого відбувається спінювання полімерної маси):



Діамін вступає в реакцію з ізоціанатом з утворенням сечовини:



Ізоціанат також реагує з сечовиною і уретаном, при цьому утворюються відповідно біурет і алофанат, утворення яких приводить до поперечного зшивання полімеру:



Дозрівання піни продовжується від кількох годин до доби [208].

2.2.2. Синтез пінополіуретанів на основі дисахаридів.

Синтез ППУ на основі ДС проводили у дві стадії. Перша стадія – синтез ІФП на основі ТДІ та ДС (Лз, Сз, Мз), друга – синтез ППУ, в складі яких є ІФП на основі ДС.

2.2.2.1. Синтез ізоціанатних форполімерів на основі дисахаридів. Синтез ІФП на основі ДС проводили в тригорлому реакторі, обладнаному пристроєм входу-виходу інертного газу (аргону), при нагріванні та постійному перемішуванні суміші ДС з ТДІ. Ізоціанатне число розраховували за формулою:

$$\% \text{NCO} = 8400 / (kM_1 + pM_2), \quad (2.1)$$

де M_1 – молекулярна маса ДС;

M_2 – молекулярна маса ТДІ;

k, p – мольні співвідношення компонентів.

Приклад. В тригорлий реактор загрузжали ДС і ТДІ у мольному співвідношенні ДС : ТДІ = 3:4. Отриману суміш нагрівали в середовищі сухого аргону при постійному перемішуванні та за температури 60-62°C протягом 80 хвилин. Після зменшення кількості вільних NCO-груп в реакційній суміші вдвічі реакцію зупиняли охолодженням реактора холодною водою до 10–15°C і зупинкою перемішування. Експериментальні значення в отриманому ІФП повинні відрізнятися не більш ніж на 0,2 % мас. Отриманий ІФП одразу використовували для синтезу ППУ.

2.2.2.2. Синтез пінополіуретанів. В широкогорлий реактор, обладнаний механічною мішалкою за кімнатної температури вносили дистильовану воду, октоат олова, вазелінову олію, КЕП-2, ДАБКО і перемішували до утворення гомогенної системи. В отриману масу додавали ПОПГ-3003, перемішували та додавали П-2200. Після перемішування і отримання гомогенного продукту в реакційну суміш додавали ІФП на основі ДС, перемішували до появи піни (2-3 хв.), після чого заливали у форми. Отриманий таким способом ППУ містить у своєму складі 28,6 % мас ДС.

2.2.3. Синтез пінополіуретанів на основі полісахаридів. В широкогорлий реактор, обладнаний механічною мішалкою за кімнатної температури вносили октоат олова, вазелінову олію, КЕП-2, УП-606/2 і перемішували до утворення гомогенної системи. В отриману масу додавали ПОПГ-3003 (або ПОПГ-5003), П-2200 (або П-7), водні гелі ПС. Після кожного додавання нового компоненту вміст реактора перемішували до отримання гомогенного продукту. Останнім в реакційну суміш додавали ТДІ, перемішували до появи піни (2-3 хв.), після чого заливали у форми.

2.2.4. Синтез пінополіуретанів на основі рослинних олій. Синтез ППУ на основі РО проводили у дві стадії. Перша стадія – синтез ІФП на основі ТДІ та гідроксилвмісних РО (КО) або продукту переестерифікації безгідроксилвмісних РО (СО, ЛО або ПО) з гліцерином, друга – синтез ППУ, в складі яких є ІФП на основі РО.

2.2.4.1. Переестерифікація рослинних олій з гліцерином. Переестерифікацію безгідроксилвмісних РО з гліцерином (гліцероліз) проводили в тригорлому реакторі, обладнаному мішалкою, пристроєм входу-виходу інертного газу (аргону), при нагріванні суміші РО з надлишком гліцерину.

Приклад. В тригорлий реактор загрузали РО та додавали надлишок гліцерину. Отриману суміш нагрівали в середовищі сухого аргону при перемішуванні до температури 220°C, після чого додавали каталізатор СаО та піднімали температуру до 230°C. Час проходження реакції 45 хвилин. Продукт реакції розчиняли в діетиловому етері, промивали розчином НСІ для видалення каталізатора, потім дистильованою водою для видалення залишків гліцерину до нейтральної реакції промивних вод. Розчин продуктів гліцеролізу в діетиловому етері сушили над безводним Na₂SO₄ до повного видалення розчинника.

2.2.4.2. Синтез ізоціанатних форполімерів на основі рослинних олій. Синтез ІФП на основі РО проводили в тригорлому реакторі, обладнаному пристроєм входу-виходу інертного газу (аргону), при постійному перемішуванні суміші КО (або ГРО) з ТДІ до досягнення ізоціанатного числа, розрахованого за формулою:

$$\% \text{NCO} = 8400 / (kM_1 + pM_2), \quad (2.2)$$

де M_1 – молекулярна маса КО (або ГРО);

M_2 – молекулярна маса ТДІ;

k, p – мольні співвідношення компонентів.

Приклад. В тригорлий реактор загрузали КО (або ГРО) і ТДІ при мольному співвідношенні $\text{ОН}/\text{NCO} = 1:2$. Отриману суміш нагрівали в середовищі сухого інертного газу при перемішуванні та за температури $25 \pm 2^\circ\text{C}$ протягом 60 хвилин. Після зменшення кількості вільних NCO-груп в реакційній суміші вдвічі реакцію зупиняли охолодженням реактора холодною водою до $10\text{--}15^\circ\text{C}$ і зупинкою перемішування. Експериментальні значення в отриманому ІФП повинні відрізнятись не більш ніж на 0,2 % мас.

2.2.4.3. Синтез пінополіуретанів. В широкогорлий реактор, обладнаний механічною мішалкою за кімнатної температури вносили дистильовану воду, октоат олова, вазелінову олію, КЕП-2, ДАБКО і перемішували до утворення гомогенної системи. В отриману масу додавали ПОПГ-5003, премішували та додавали П-7. Після премішування і отримання гомогенного продукту в реакційну суміш додавали ІФП на основі РО, перемішували до появи піни (2-3 хв.), після чого заливали у форми.

2.2.5. Синтез пінополіуретанів на основі рослинних олій та полісахаридів. В широкогорлий реактор, обладнаний механічною мішалкою за кімнатної температури вносили октоат олова, вазелінову олію, КЕП-2, УП-606/2 і перемішували до утворення гомогенної системи. В отриману масу додавали ПОПГ-5003, П-7, водний гель ГЕЦ. Після кожного додавання нового компонента вміст реактора перемішували до отримання гомогенного продукту. Останнім в реакційну суміш додавали ІФП на основі КО (або ГРО), перемішували до появи піни (2-3 хв.), після чого заливали у форми.

2.2.6. Модельні системи. ППУ являють собою складні зшиті системи з різними типами хімічних зв'язків (уретанові, сечовинні, біуретові, алофанатні, етерні, естерні), містять у своєму складі аліфатичні та ароматичні сегменти. Під час піноутворення та деградації ППУ одночасно протікають хімічні реакції з різною швидкістю. Ці обставини роблять ППУ досить складними для вивчення системами. Тому окремі елементарні реакції нами були вивчені на модельних системах.

2.2.6.1. Модельні олігомерні системи

Синтез 1. Як вихідні речовини було обрано Гл та ФІЦ у мольному співвідношенні 1:1. Реакцію проводили у мінімальній кількості ДМФА при постійному перемішуванні за температури 75°C протягом 60 хвилин. Перебіг реакції уретаноутворення контролювали методом ІЧ-спектроскопії за визначенням вмісту вільних NCO-груп ($\nu_{\text{NCO}} = 2260 \text{ см}^{-1}$) – до досягнення повної конверсії.

Синтез 2. Як вихідні речовини було обрано Гл та ФІЦ у мольному співвідношенні 1:2. Умови реакції аналогічні синтезу 1.

Синтез 3-4. Як вихідні речовини було обрано дисахариди Лз і Сз. Модельні сполуки отримували за реакцією ДС з ФІЦ у мінімальній кількості ДМФА при постійному перемішуванні (мольне співвідношення ДС : ФІЦ = 1:2). Реакції проводили за температури 75°C протягом 40-60 хвилин.

Всі синтезовані модельні сполуки (синтези 1-4) промивали дистильованою водою з метою видалення можливих домішок вихідних сахаридів. Далі їх сушили у вакуумній шафі за тиску 3-4 мм рт. ст. до сталої маси за температури 60-65°C.

Синтез 5. Синтезували за описаною раніше методикою ІФП на основі КО або продукту гліцеролізу СО. До отриманого ІФП додавали надлишок метанолу, витримували при постійному перемішуванні до зникнення вільних NCO-груп. Синтезовані модельні сполуки промивали дистильованою водою, сушили у вакуумній шафі за тиску 3-4 мм рт. ст. до сталої маси за температури 60-65°C.

2.2.6.2. Модельні полімерні системи

Синтез 1. Як гідроксилвмісний компонент використовували олігоетер Л-1002, як ізоціанатний компонент – ТДІ. Синтез ІФП проводили в тригорлому реакторі, обладнаному мішалкою, пристроєм входу-виходу інертного газу (аргону), при нагріванні суміші олігоетеру з ТДІ до досягнення ізоціанатного числа, розрахованого за формулою:

$$\% \text{NCO} = 8400 / (kM_1 + pM_2), \quad (2.3)$$

де M_1 – молекулярна маса олігоетеру;

M_2 – молекулярна маса ТДІ;

k, p – мольні співвідношення компонентів.

Схему синтезу можна представити наступним чином:



де $R - [-C_6H_3(CH_3)-]$; $R_1 - [-CH_2-CH(CH_3)O-]_n$, $n = 17$.

Приклад. В тригорлий реактор загрузжали олігоестер і ТДІ у мольному співвідношенні 1:2. Отриману суміш нагрівали в середовищі сухого аргону при перемішуванні та за температури 60-62°C протягом 80 хвилин до досягнення вмісту ізоціанатних груп в МДІ 4,0 % мас. Реакцію зупиняли охолодженням реактора холодною водою до 10–15°C і зупинкою перемішування. Експериментальні значення в отриманому ІФП повинні відрізнятися не більш ніж на 0,2 % мас. Отриманий ІФП розчиняли в етилацетаті (масова частка олігомеру 20 %) та формували плівку отверджуючи вологою повітря.

Синтез 2. Як гідроксилвмісний компонент використовували олігоестер ПДА-800, як ізоціанатний компонент – ТДІ. Синтез ІФП проводили в тригорлому реакторі, обладнаному мішалкою, пристроєм входу-виходу інертного газу (аргону), при нагріванні суміші олігоестеру з ТДІ до досягнення ізоціанатного числа, розрахованого за формулою:

$$\% \text{NCO} = 8400 / (kM_1 + pM_2), \quad (2.4)$$

де M_1 – молекулярна маса олігоестеру;

M_2 – молекулярна маса ТДІ;

k, p – мольні співвідношення компонентів.

Схему синтезу можна представити наступним чином:



де $R - [-C_6H_3(CH_3)-]$; $R_1 - [-[(CH_2)_4-OCO-(CH_2)_4-COO]_n-(CH_2)_4O-]$, $n = 3-4$.

Приклад. В тригорлий реактор загрузжали олігоестер і ТДІ у мольному співвідношенні 1:2. Отриману суміш нагрівали в середовищі сухого аргону при перемішуванні та за температури 60-62°C протягом 40 хвилин до досягнення вмісту ізоціанатних груп в МДІ 7,3 % мас. Реакцію зупиняли охолодженням реактора холодною водою до 10–15°C і зупинкою перемішування. Експериментальні значення в отриманому ІФП повинні

відрізнятися не більш ніж на 0,2 % мас. Отриманий ІФП розчиняли в етилацетаті (масова частка олігомеру 20 %) та формували плівку отверджуючи вологою повітря.

Синтез 3. Як гідроксилвмісний компонент використовували олігоетер Л-1002, як ізоціанатний компонент – ТДІ. Синтез ІФП проводили в тригорлому реакторі, обладнаному мішалкою, пристроєм входу-виходу інертного газу (аргону), при нагріванні суміші поліетеру з ТДІ. Ізоціанатне число, розраховували за формулою:

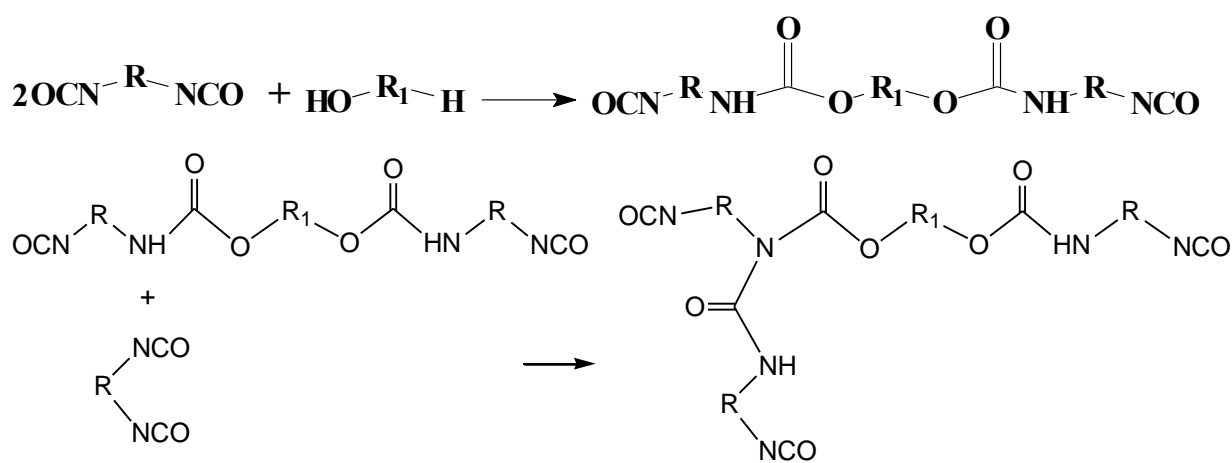
$$\% \text{NCO} = 8400 / (kM_1 + pM_2), \quad (2.5)$$

де M_1 – молекулярна маса олігоетеру;

M_2 – молекулярна маса ТДІ;

k, p – мольні співвідношення компонентів.

Схему синтезу можна представити наступним чином:



де $\text{R} = [-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-]$; $\text{R}_1 = [-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-]_n$, $n = 17$.

Приклад. В тригорлий реактор загрузжали олігоетер і ТДІ у мольному співвідношенні 1:2,1. Отриману суміш нагрівали в середовищі сухого аргону при перемішуванні та за температури 60-62°C протягом 80 хвилин до досягнення вмісту ізоціанатних груп в МДІ 4,0 % мас. Після цього температуру піднімали до 80-85°C та витримували реакційну суміш при заданій температурі 2 години. Реакцію зупиняли охолодженням реактора холодною водою до 10–15°C і зупинкою перемішування. Експериментальні значення в отриманому ІФП повинні відрізнятися не більш ніж на 0,2 % мас.

Отриманий ІФП розчиняли в етилацетаті (масова частка олігомеру 20 %) та формували плівку отверджуючи вологою повітря.

2.3. Методи дослідження

2.3.1. Аналіз функціональних груп. Контроль вмісту вільних ізоціанатних груп в процесі синтезу ІФП проводили методом зворотнього титрування діетиламіном за методикою, яка ґрунтується на взаємодії NCO-груп з NH_2 -групами діетиламіну, надлишок якого відтитровували 0,1 н водним розчином HCl . Визначення вмісту ОН-груп проводили титруванням надлишку NCO-груп ФІЦ (за попередньою методикою), що залишились після реакції з гідроксилами [209].

2.3.2. Методика приготування плівкових зразків. Дослідження фізико-механічних властивостей і структури полімерних моделей проводили на плівкових зразках товщиною від 100 до 500 мкм залежно від методу дослідження. Плівки формували на тефлонових чашках за кімнатної температури, потім сушили за температури 60°C в вакуумній шафі до постійної маси.

2.3.3. Методика приготування зразків пін. Дослідження фізико-механічних властивостей та морфологічних характеристик комірок ППУ проводили на монолітних зразках пін, які отримували виливанням незаполімеризованої вспіненої реакційної маси в пластикові форми. Дозрівання ППУ відбувалось протягом 24 годин, після чого зразки виймали з форм та сушили за температури $25\text{--}30^\circ\text{C}$ до постійної маси.

2.3.4. ІЧ-спектроскопічні дослідження. ІЧ-спектри реєстрували на ІЧ-спектрометрі «Tensor-37», фірми «Bruker» з Фур'є перетворенням в області $650 - 4000\text{ см}^{-1}$: плівок (зразки полімерних моделей) – методом порушеного повного внутрішнього відображення на приставці ATR з використанням призми-кристалу алмаза (число відображень $N = 1$), порошків (зразки олігомерних моделей, ППУ) – таблетованих з KBr ,

відображенням на просвіт. Для виготовлення порошків ППУ попередньо подрібнювали, охолоджували рідким азотом та перемелювали кульковим млином. Віднесення смуг поглинання зроблено відповідно до [210-211].

2.3.5. ^1H ЯМР-спектроскопічні дослідження. ^1H ЯМР-спектри реєстрували на спектрометрі «Varian VXR-500» в розчині дейтерованого ДМСО- d_6 , внутрішній стандарт – тетраметилсилан. Віднесення смуг поглинання зроблено відповідно до [211-212].

2.3.6. Ебуліоскопічні дослідження. ММ олігомерних моделей визначали методом ебуліоскопії за допомогою ебуліометра ЕП-68 (Чорноголовка, РФ). Для калібрування приладу використовували фенантрен (ММ = 178 г/моль), розчинник – діоксан.

2.3.7. Піролітична мас-спектрометрія. Для дослідження зразків ППУ методом піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) використовували установку, що складається з мас-спектрометра MX-1321, який дозволяє визначати компоненти газових сумішей в діапазоні масових чисел 1-4000, і комірки для лінійного програмованого піролізу в області температур 25–400°C. Зразок поміщали в комірку, яку вакуумували ($1,33 \cdot 10^{-4}$ Па) протягом 30 хвилин за температури 25°C. Заданий тиск витримували і під час експерименту. Швидкість нагрівання складала (6 ± 1) °C/хв. Точність визначення температури зразка $\pm 1^\circ$. Енергія йонізації в камері мас-спектрометра 70 еВ. Обробку мас-спектрів летких продуктів термодеструкції проводили з використанням ЕВМ: значення інтенсивності для кожного леткого компонента розраховувались як площа інтегральної кривої під відповідними піками мас-спектрів. Криві термограм будували по точкам з використанням функції *B-spline*.

2.3.8. Молекулярно-масовий розподіл. Дослідження молекулярно-масових характеристик (ММ і ММР) проводилось на рідинному хроматографі IC-8800 “Du Pont” (США), обладнаному бімодальними колонками «Zorbaх» PSM–100 і 1000, кожна з яких може давати лінійну калібровку в діапазоні молекулярних мас 10^2 – 10^6 . Як наповнювач

використовували силікагель фірми «ZORBAX», який являє собою ідеальні сферичні гранули розміром 5-6 мкм. Як елюент для використаного УФ-детектора був застосований ДМФА.

Для обробки експериментальних даних при визначенні молекулярних характеристик використовувалась програма «Chrom-1» фірми «Insoftus Group» для Gel-Exclusive Liquid Chromatography. Процентний вміст окремих фракцій з різними ММ обраховували з використанням пакету вільного доступу Fityk(c).

2.3.9. Фізико-механічні дослідження

2.3.9.1. Визначення уявної густини. Для визначення уявної густини (ρ) ППУ використовували зразки без зовнішньої кірки, що мали форму куба з довжиною ребра 5 см. ρ розраховували як відношення маси зразка до його об'єму.

2.3.9.2. Визначення міцності при розриві. Міцність при розриві (σ) визначали на розривній машині FU-1000 (Німеччина). Зразки плівок готували відповідно до стандартної методики [213]. Зразки ППУ для досліджень мали форму дисків ($d = 25$ мм, $h = 10$ мм) приклеєних паралельними площинами до металевих Т-подібних пластин. Швидкість руху затискачів машини – 25 мм/хв. Розрив зразків відбувався по ППУ. Для кожного зразка проводили п'ять вимірювань.

2.3.9.3. Визначення відносного подовження. Відносне подовження (ϵ) при розтягуванні в момент розриву визначали на розривній машині FU-1000 (Німеччина). Зразки плівок готували відповідно до стандартної методики [213]. Зразки ППУ для досліджень мали форму дисків ($d = 25$ мм, $h = 10$ мм) приклеєних паралельними площинами до металевих Т-подібних пластин. Швидкість руху затискачів машини – 25 мм/хв. Розрив зразків відбувався по ППУ. Для кожного зразка проводили п'ять вимірювань.

2.3.9.4. Визначення вологопоглинання. Визначення ВП ППУ проводили ексикаторним методом відповідно до стандартної

методики [214]. Товщина досліджуваних зразків складала 10 мм.

2.3.9.5. Визначення паропроникності. Визначення ПП ППУ проводили ексикаторним методом відповідно до стандартної методики [215]. Товщина досліджуваних зразків складала 10 мм.

2.3.9.6. Визначення адгезивних властивостей. Адгезію ППУ оцінювали за межою міцності при нормальному відриві [215]. Підготовку зразків для дослідження адгезивних властивостей проводили наступним чином: на гостовані сталеві зразки циліндричної форми ($d = 25$ мм) наклеювали зразки натуральної шкіри такого ж діаметру. Потім зі сформованого ППУ вирізали зразки у формі дисків ($d = 25$ мм, $h = 10$ мм), змочували їх водою та розміщували між двома попередньо змоченими сталевими зразками з приклеєною шкірою.

2.3.10. Дослідження морфологічних характеристик комірок пінополіуретанів. Кількісне визначення характеристик комірок зразків ППУ виконувалось за допомогою методу аналізу зображень [216] в програмі ImageJ. Для отримання цифрових зображень використовували сканування попередньо контрастованих поверхонь зрізів зразків ППУ. Статистичну обробку даних проводили за допомогою пакету статистичного аналізу STATISTICA 7 (Statsoft) (демо-версія).

2.3.11. Вивчення впливу модельних умов навколишнього середовища на зразки плівок та пін

2.3.11.1. Гідролітична деструкція. Ступінь гідролізу в кислому та лужному середовищах визначали по масовим та фізико-механічним показникам. Зразки відомої маси занурювали в 0,1 н розчини КОН та НСІ і витримували в термостаті за температури 36–37°C протягом 30 днів, після чого сушили до постійної маси і проводили контрольне зважування, випробування на розрив. Зміни у будові матеріалів фіксували за допомогою методів ІЧС (для полімерних моделей і ППУ) та ПМС (для ППУ).

2.3.11.2. Дослідження деструкції в ґрунті. Дослідження проводили відповідно до методики, яка дозволяє моделювати

процеси, що відбуваються в природних умовах [38, 217]. В досліді був використаний чорнозем (фракція 2-3 мм) з показником біологічної активності ґрунту 34,6 %, вмістом гігроскопічної вологи 12,6 % і золи 9,9 %, показником $pH = 7.3$. Для дослідження зразки, висушені до постійної маси, поміщали в контейнери з ґрунтом в масовому співвідношенні 1:50 і витримували протягом 1, 3, 6, 9, 12 місяців за температури $25 \pm 1^\circ C$ та постійної вологості ґрунту 60 ± 2 %. По закінченні вказаного терміну зразки виймали з ґрунту, промивали проточною, потім дистильованою водою і сушили до постійної маси за температури $25^\circ C$.

2.3.12. Методи дослідження ґрунту. Для дослідів був використаний ґрунт (чорнозем), відібраний на території м. Києва. Після відбору ґрунт очищали від каміння, рослинних і тваринних залишків та просіювали через сита, відбираючи фракцію 2-3 мм. Ґрунт ретельно перемішували, визначали його вологість, вологоємність і інші необхідні характеристики [218].

2.3.12.1. Визначення кислотності. Кислотність (pH) ґрунту визначали відповідно до методики [219]: 20 г ґрунту і 50 мл 0,1 н KCl збовтували протягом 5 хвилин. Через 10-15 хвилин після збовтування відбирали порцію і визначали pH на pH -метрі « $pH-150M$ ».

2.3.12.2. Визначення гігроскопічної вологи. В бюксі з притертою кишкою зважують 1-2 г ґрунту, сушать за температури $100-150^\circ C$ протягом 5 годин для видалення поглинутої з повітря води. Бюкс закривають кришкою і переносять до ексикатору на 20-30 хвилин. Вміст гігроскопічної вологи визначають за формулою:

$$\varepsilon = 100 \cdot (m_1 - m_2) / m_1, \quad (2.6)$$

де m_1 – маса ґрунту до висушування, г;

m_2 – маса ґрунту після висушування, г [220].

2.3.12.3. Визначення зольності. В фарфоровому тиглі зважують 1-2 г ґрунту, прожарюють у муфельній печі за температури $900^\circ C$ протягом 1-1,5 години. Зольність визначають за формулою:

$$3\Gamma = 100 \cdot K \cdot (m_1 - m_2) / m_1, \quad (2.7)$$

Де m_1 – маса ґрунту до висушування, г;

m_2 – маса ґрунту після висушування, г;

K – коефіцієнт перерахунку на сухий ґрунт:

$$K = (100 - \varepsilon) / 100, \quad (2.8)$$

де ε – гігроскопічна волога, % [220].

2.3.12.4. Визначення вологості. В бюкси відомої маси вносять 10 г ґрунту. Відкриті бюкси з ґрунтом сушать за температури 100°C до постійної маси. Після висушування бюкси закривають і повторно зважують. Вологість ґрунту розраховують за формулою:

$$G = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100, \quad (2.9)$$

Де G – вологість ґрунту, %

m_1 – маса бюксу до зважування, г

m_2 – маса бюксу після зважування, г [218].

2.3.12.5. Визначення вологоємності. В металевий циліндр з сітчастим дном кладуть фільтрувальний папір. Циліндр зважують, вносять в нього 100 г сухого ґрунту, ущільнюють. Циліндр вносять у ємність з водою на 16 годин. За різницею мас циліндра після зволоження і до нього визначають кількість води, поглинутої 100 г ґрунту [218].

2.3.12.6. Визначення біологічної активності. Визначення проводили шляхом вимірювання інтенсивності розкладання лляного полотна за методом Мішустіна, Вострова і Петрової [221]. Добре відмите скло (10×50 мм) обшивають лляним полотном, роблять розріз ґрунту на глибину 35 см. До рівної стінки розрізу по профілю прикладають скло з полотном, з протилежного боку скло засипають ґрунтом. Після експонування протягом 30 днів скло відкопують, підсушують полотно і обережно струшують з нього часточки ґрунту. Ступінь розкладання виражають у відсотках за втратою маси.

2.3.12.7. Визначення складу мікрофлори ґрунту. Склад мікрофлори ґрунту визначали методом посіву на живильне

середовище з наступною ідентифікацією колоній МО, які вирости (чашковий метод) [222].

2.3.13. Визначення динаміки вивільнення лактози з пінополіуретану. Зразки ППУ-Лз та ППУ-матриця однакової маси поміщали в бюкси, заливали 25 мл дистильованої води і витримували в термостаті за температури 37°C. Через визначені проміжки часу відбирали проби для аналізу. Вміст Лз в пробах визначали фотоелектроколориметричним методом з використанням пікринової кислоти за методикою, описаною в [223]. В розчин порівняння замість витяжки ППУ-Лз вносили витяжку ППУ-матриця.

2.3.14. Визначення динаміки вивільнення лідокаїну гідрохлориду з пінополіуретану. Зразки ППУ з лідокаїн гідрохлоридом (ЛГ) та ППУ-матриця однакової маси поміщали в бюкси, заливали 10 мл фізіологічного розчину і витримували в термостаті за температури 36,6°C. Через визначені проміжки часу відбирали проби для аналізу. Вміст ЛГ в пробах визначали УФ-спектроскопічним методом ("Specord UV-Vis" ($\lambda=300$ нм, кювети $l=10$ мм; кювета порівняння - витяжка з ППУ-матриця в фізіологічному розчині).

2.3.15. Визначення бактеріостатичних / бактерицидних властивостей. Антимікробну дію ППУ відносно *E. coli* ATC 25922, *E. coli* 150, *Klebsiella pneumon* 6447, *S. aureus* 180, *Pseudomonas aeruginosa* 8180, *Proteus mirabilis* F – 403, *Proteus mirabilis* 6054, *Proteus vulgaris* 8718 вивчено методом дисків на твердому живильному середовищі при мікробному навантаженні 5×10^7 КУЕ в 1 мл. Облік проводили після інкубації посівів в термостаті за температури 37°C протягом 24 та 48 годин. Оцінка антимікробної дії зразків ППУ проводилась за наявністю або відсутністю мікробного росту під дисками та навколо них [224].

РОЗДІЛ 3

СИНТЕЗ ТА СТРУКТУРА ПІНОПОЛІУРЕТАНІВ НА ОСНОВІ ПОНОВЛЮВАНОЇ ПРИРОДНОЇ СИРОВИНИ

3.1. Синтез пінополіуретанів на основі вуглеводів природного походження

Завдяки наявності гідроксильних груп, природні вуглеводи використовують при синтезі полімерів як компонент, що містить активні атоми гідрогену. Однак, отримання таких полімерів часто передбачає попередню модифікацію вуглеводу, що полягає в блокуванні гідроксилів, окисненні вуглеводів у відповідні лактони, перетворенні вуглеводів в глікозиламіни або оксими.

Нами запропоновано спосіб отримання нових ППУ, що містять у складі основного ланцюга фрагменти ДС та ПС в нативній формі. З числа ДС було обрано лактозу Лз, сахарозу Сз та мальтозу Мз, з ПС – крохмаль (Кр), натрій альгінат (Na-Ал), натрій карбоксиметилцелюлозу (Na-КМЦ) та гідроксиетилцелюлозу (ГЕЦ) як одні з найпоширеніших та найдоступніших вуглеводів, з відносно невисокою вартістю, а також здатністю полімерів на їх основі – глікополімерів – піддаватись ферментативному розщепленню під дією МО.

3.1.1. Дослідження характеру взаємодії моно- та дисахаридів з фенілізоціанатом. Діізоціанат реагує з моно-, ди- та полісахаридами за відсутності каталізатора та в м'яких умовах переважно по первинним гідроксилам, внаслідок чого утворюються продукти реакції лінійної структури [72, 225]. Також можливе утворення слабо розгалужених полімерів за рахунок реакцій вторинних гідроксилів вуглеводів [111].

Для дослідження характеру взаємодії вуглеводного та ізоціанатного компонентів в умовах отримання ІФП, що використовуються при отриманні ППУ, проведено синтези модельних систем на основі моносахариду (Гл) та

відновлюваного (Лз) і невідновлюваного (Сз) ДС природного походження і монофункціонального ізоціанату - ФІЦ.

Отримані продукти являють собою білі дрібнокристалічні порошки, добре розчинні в етанолі, диметилформаміді, диметилсульфоксиді, ацетоні, етилацетаті, діетиловому етері, діоксані, метилетилкетоні та нерозчинні в воді, гексані, хлороформі, толуолі.

Порівняння ІЧ-спектрів Лз (1) та фенілуретанлактози при мольному співвідношенні реагентів 1:2 (2) (рис. 3.1.) показало, що спільним для них є наявність інтенсивної смуги поглинання в області коливання гідроксильних груп ($3200-3600\text{ см}^{-1}$), С-Н груп ($2850-2900\text{ см}^{-1}$) та CH_2 груп ($2915-2940\text{ см}^{-1}$). Відмінності полягають у наявності в ІЧ-спектрі 2 смуг поглинання, характерних для уретанової групи: 1721 см^{-1} (Амід I, $\nu_{\text{C=O}}$), 1537 см^{-1} (Амід II, основний внесок $\delta_{\text{N-H}}$), 1223 см^{-1} - складноєфірний фрагмент уретанової групи та коливання бензольного кільця (1600 см^{-1} , 1500 см^{-1} , 3060 см^{-1}).

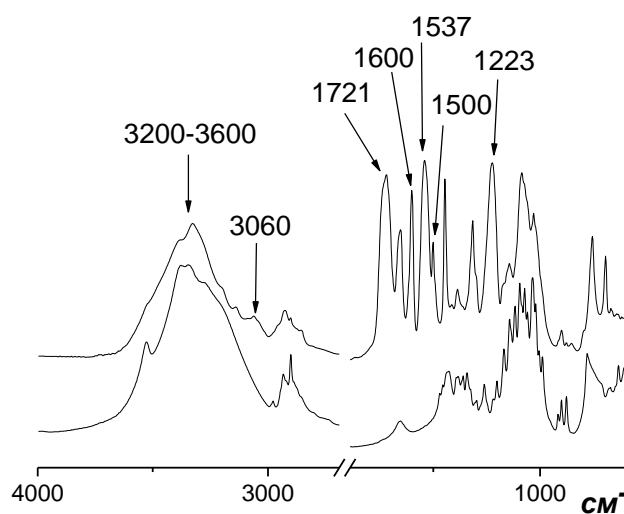


Рис. 3.1. Фрагменти ІЧ-спектрів: 1 – лактоза; 2 – фенілуретанлактоза.

свідчить про те, що при дослідженому мольному співвідношенні лактози та ФІЦ одержаний продукт реакції - фенілуретанлактоза - містить вільні гідроксильні групи.

ІЧ-спектри продуктів взаємодії ФІЦ з сахарозою і глюкозою мають

Таким чином, ІЧ-спектроскопічні дослідження показують, що в ході реакції між лактозою і ФІЦ утворюються уретанові групи $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ внаслідок хімічної взаємодії гідроксильних груп лактози з ізоціанатними групами ФІЦ.

Наявність в спектрі 2 смуг поглинання в області коливань гідроксильних груп

аналогічні спектру 2 профілі смуг поглинання в області коливань уретанової групи, гідроксильних груп, що свідчить про аналогічний характер взаємодії досліджених вуглеводів з ФІЦ.

Отримані результати ІЧ-спектроскопії підтверджуються дослідженнями ^1H ЯМР-спектроскопії.

^1H ЯМР-спектр глюкози (рис. 3.2, а) містить такі сигнали: 3,0-3,5 м. ч. – CH – (4Н при C_2 , C_3 , C_4 і C_5); 3,5-3,6 м. ч. – CH_2 – (2Н); 4,35 м. ч. – OH (1Н при C_1); 4,43-4,75 м. ч. – OH (3Н при C_2 , C_3 , C_4); 4,9 м. ч. – OH (1Н при C_6); 6,2 м. ч. – CH – (1Н при C_1). Сигнали в області 2,5 м. ч. і 3,3 м. ч. віднесені нами до сигналів залишків розчинників – диметилсульфоксиду та води відповідно.

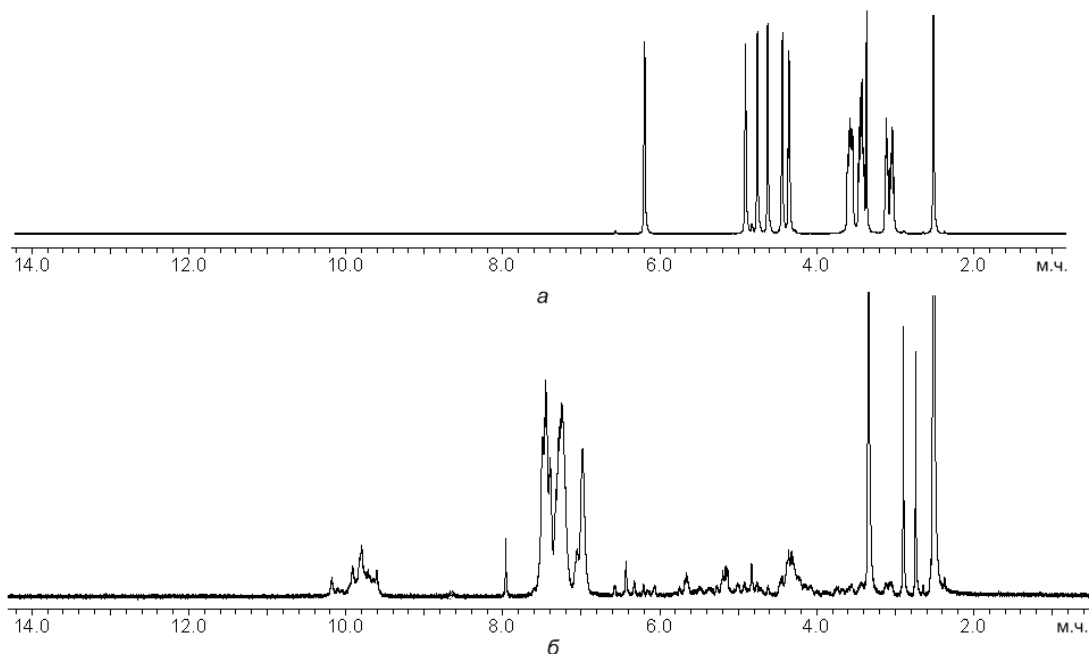


Рис. 3.2. ^1H ЯМР-спектри глюкози (а) та фенілуретанглюкози (б).

Порівняння ^1H ЯМР-спектрів Гл (рис. 3.2, а) та продукту взаємодії Гл з ФІЦ (рис. 3.2, б) показало, що спектр одержаної модельної сполуки – фенілуретанглюкози – містить чіткі сигнали, що відрізняє його від вихідного вуглеводу. Сигнали в області 7,0-7,5 м. ч. та 9,5-10,0 м. ч. відповідають резонансу ароматичних протонів $-\text{Ar}$ (5Н) та протонів уретанової групи $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ (1Н) відповідно. Сигнали в області 4,3-5,7 м. ч. відповідають протонам OH -груп, присутніх в продукті реакції. Сигнали в області 2,7-2,9 м. ч. та 7,9 м. ч. відносяться до коливань протонів розчинника. ^1H ЯМР-

спектри продуктів взаємодії ФІЦ з Гз (ФІЦ:Гл = 2:1), Сз та Лз містять аналогічні сигнали в областях, що відповідають коливанням ароматичних, гідроксильних протонів та протонів уретанової групи.

Таким чином ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопічні дослідження підтверджують, що продуктами взаємодії вуглеводів з ФІЦ є фенілуретаносахариди.

Для визначення функціональності вуглеводів при взаємодії з ізоціанатами в даних умовах реакції нами було встановлено ММ і ММР фенілуретаносахаридів методами ебуліоскопії та ЕХ.

За даними ебуліоскопічних досліджень значення середньочислових ММ фенілуретанглюкози при досліджених мольних співвідношеннях реагуючих компонентів в умовах проведених реакцій виявились близькими: при співвідношенні 1:2 - 497 г/моль, при співвідношенні 1:1 - 515 г/моль; ММ фенілуретанлактози становить 774 г/моль, фенілуретансахарози - 669 г/моль.

Визначені методом ебуліоскопії ММ одержаних модельних сполук підтверджено результатами досліджень за допомогою ЕХ (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

ММ та ММР фенілуретансахаридів

№ п/п	Склад модельної сполуки, моль	M_w , г/моль	M_n , г/моль	M_w/M_n
1	Гл : ФІЦ = 1:1	550	526	1,04
2	Гл : ФІЦ = 1:2	535	504	1,06
3	Лз : ФІЦ = 1:2	808	762	1,06
4	Сз : ФІЦ = 1:2	767	664	1,15

Дані ебуліоскопії та ЕХ свідчать, що внаслідок взаємодії вуглеводів з ФІЦ утворюється суміш фенілуретансахаридів з різним ступенем приєднання.

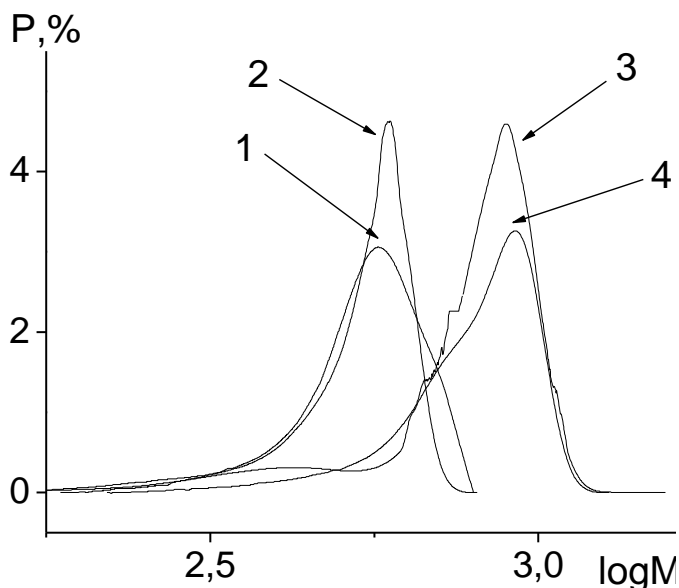


Рис. 3.3. ММР фенілуретаносахаридів при мольному співвідношенні реагентів: Гл:ФІЦ=1:1 (1), Гл:ФІЦ=1:2 (2), Лз:ФІЦ=1:2 (3) і Сз:ФІЦ=1:2 (4).

Криві молекулярно-масового розподілу свідчать (рис. 3.3), що продукт взаємодії ФІЦ з Гл (при різних співвідношеннях реагентів) містить фракції з молекулярними масами, які відповідають продуктам дво-, три- та чотирипрієднання; продукт взаємодії ФІЦ з Сз та Лз – дво-, три-, чотири- та п'ятипрієднання.

Для визначення процентного вмісту окремих фракцій крива молекулярно-масового розподілу розкладена на суму Гаусових розподілів методом найменших квадратів (рис. 3.4). Середні відповідних Гаусових розподілів відповідають десятковим логарифмам молекулярних мас окремих фракцій.

Відсотковий вміст окремих фракцій різного ступеня приєднання в продуктах взаємодії досліджених сахаридів з ФІЦ представлено в табл. 3.2, результати якої свідчать, що при взаємодії вказаних реагентів беруть участь як первинні, так і вторинні гідроксильні групи досліджених сахаридів, що супроводжується утворенням суміші продуктів.

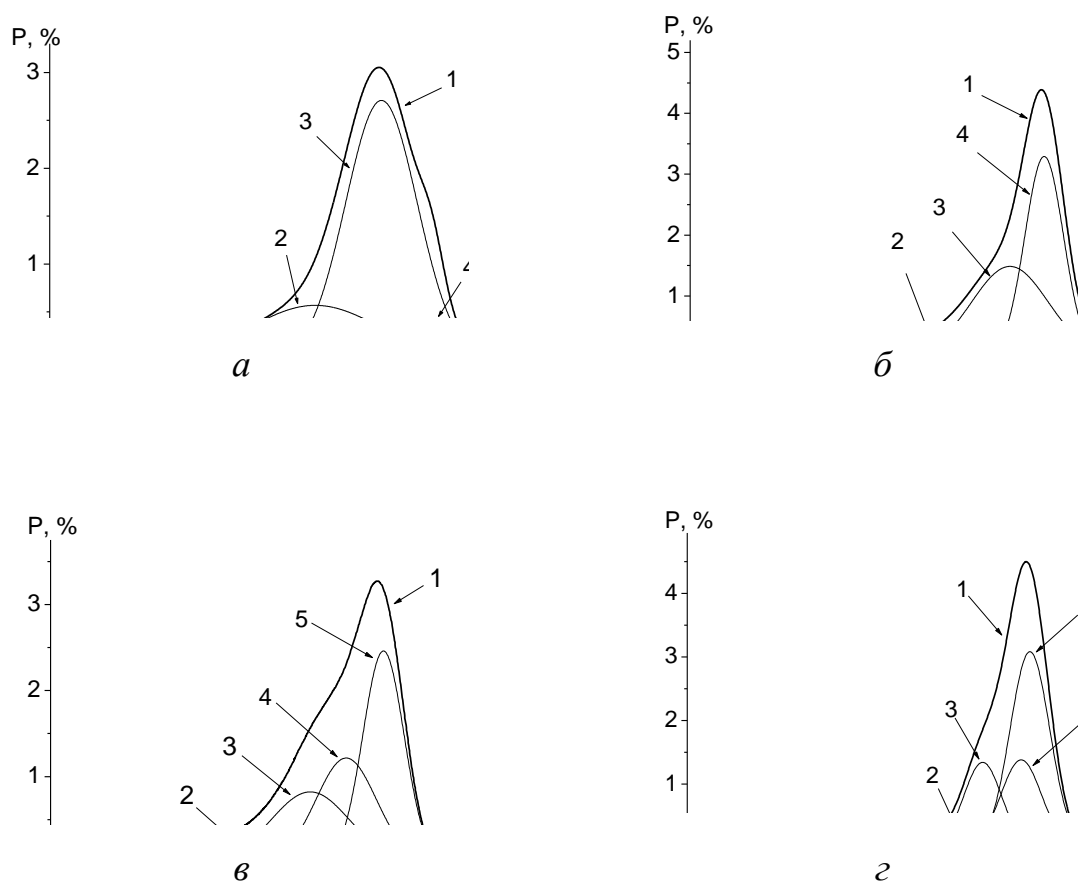


Рис. 3.4. Криві ММР фенілуретаносахаридів (1) (Гл:ФІЦ=1:1 (а), Гл:ФІЦ=1:2 (б), Лз:ФІЦ=1:2 (в) і Сз:ФІЦ=1:2 (г)) розкладені на суму Гаусових розподілів: 2 – продукт двопрієднання, 3 – продукт трипрієднання, 4 – продукт чотирипрієднання, 5 – продукт п'ятипрієднання.

Таблиця 3.2

Склад продуктів модельних реакцій

Співвідношення реагентів	Вміст фракцій, %			
	Продукт дво-прієднання	Продукт три-прієднання	Продукт чотири-прієднання	Продукт п'яти-прієднання
Глюкоза : ФІЦ = 1:1	26,5	69,5	4	-
Глюкоза : ФІЦ = 1:2	17	39	44	-
Сахароза : ФІЦ = 1:2	15	19	21	45
Лактоза : ФІЦ = 1:2	12,5	23,5	27	37

Таким чином, у результаті проведених модельних досліджень синтезу сахаридвмісних ізоціанатних прекурсорів одержано глюкозо-, лактозо- та сахарозовмісні фенілуретани, структура яких встановлена ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопічними дослідженнями. Результатами ебуліоскопії та ексклюзійної хроматографії одержаних продуктів показано, що в умовах дослідження в реакції уретаноутворення окрім первинних, беруть участь і вторинні гідроксильні групи сахаридів. Отже, використання замість ФІЦ діізоціанатів буде приводити до утворення розгалужених ІФП і систем на їх основі в реакціях з ДС, а в реакціях з ПС до утворення хімічного зв'язку між ПС та діізоціанатом та формування зшитої структури.

3.1.2. Синтез пінополіуретанів з дисахаридами у складі основного ланцюга. Створення глікополімерів на основі ДС досить трудомісткий процес, що передбачає попередню їх функціоналізацію для отримання сахаридвмісних мономерів, які або можуть полімеризуватись, або використовуються для модифікації необхідного полімеру. Отримання таких мономерів часто передбачає попереднє блокування гідроксилів сахаридів, що являє собою досить складний процес.

Нами запропоновано спосіб отримання нових ППУ, що містять у структурі основного ланцюга фрагменти Лз, Сз або Мз введені в ППУ у складі вуглеводвмісних ІФП. Вибір даних ДС обумовлений їх доступністю, відносно невисокою вартістю та здатністю розщеплятись під дією ферментів більшості МО.

Синтез ППУ на основі ДС проводили у дві стадії. Перша стадія полягала в синтезі ІФП з кінцевими NCO-групами. Як гідроксилвмісний компонент використовували Лз, Сз або Мз, ізоціанатною складовою слугував ТДІ. Друга стадія – отримання ППУ з використанням синтезованих вуглеводвмісних ІФП.

Склад отриманих таким способом ППУ наведено в таблиці 3.3.

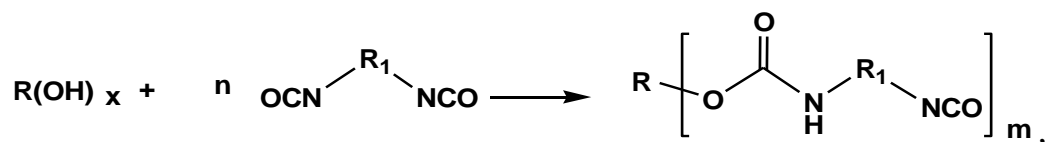
Таблиця 3.3

Склад ППУ на основі ДС, мас.ч.

Зразок	П- 2200	Л- 3003	Вода	Октоат олова	ДАБКО	КЕП-2	Вазелі- нова олія	ТДІ	ІФП на основі ДС та ТДІ		
									ТДІ:Лз = 4:3	ТДІ:Сз = 4:3	ТДІ:Мз = 4:3
ППУ-матриця	100	25,2	2,4	4,0	3,2	2,4	0,8	50	-	-	-
ППУ-Лз (28,6 %)	100	25,2	2,4	4,0	3,2	2,4	0,8	-	240,8	-	-
ППУ-Сз (28,6 %)	100	25,2	2,4	4,0	3,2	2,4	0,8	-	-	240,8	-
ППУ-Мз (28,6 %)	100	25,2	2,4	4,0	3,2	2,4	0,8	-	-	-	240,8

Реакцію отримання ІФП проводили в масі доти, доки значення ізоціанатного числа, визначеного методом зворотнього титрування, не досягне теоретично обрахованого значення.

Враховуючи результати досліджень проведених на модельних мономерних сполуках реакцію ДС з ТДІ можна зобразити наступним чином:



де $R(OH)_x$ – ДС (Лз, Мз або Сз); R_1 – $[-C_6H_3(CH_3)-]$; $x = 8$; $n = 1,33$; $m = 2-4$.

Тобто отриманий ІФП являє собою суміш продуктів з різним ступенем розгалуження. Вміст ДС в ППУ, синтезовані на основі даного ІФП складає 28,6 % мас.

Виходячи з міркувань, що ДС в реакціях ТДІ можуть мати функціональність більшу 2, то частина ДС залишається хімічно не зв'язаною і виконує роль фізичного наповнювача. З літературних даних відомо, що різні моно- та дисахариди застосовуються в фармакології як наповнювачі в перев'язувальних матеріалах, що мають бактеріостатичний ефект та сприяють утворенню грануляційної тканини [95]. Для видалення з рани ексудату широко застосовуються мазі та пов'язки з синтетичними поліефірами [226].

Тому отримані нами ППУ на основі ДС можуть знайти застосування в медичній практиці як біологічно активні матеріали, що здатні розкладатися в умовах навколишнього середовища після закінчення строку їх використання. Для забезпечення місцевоанестезуючої (знеболюючої) дії на організм до ППУ додавали 10 %-вий водний розчин (2-діетиламіно)-N-(2',6'-диметилфеніл)ацетамід (в формі гідрохлориду) відомий під комерційною назвою лідокаїну гідрохлорид (ЛГ) (0,02 – 2,0 мас. %), для надання адгезивних (самоклеючих) властивостей – частково заміщену натрієву сіль поліакрилової кислоти (Na-ПАК) (0,1 – 50 мас. %), для надання

бактерицидних властивостей – 1,4-ді-N-окси-2,3-біс-(оксиметил)-хіноксалін (ДНООХ).

Таблиця 3.4

Динаміка вивільнення Лз з ППУ-Лз**(28,6 %)**

Час, год	Масова частка вивільненої Лз, %	
	За поточний період	З початку дослідку
1	13,6	13,6
2	4,1	17,7
3	1,5	19,2
6	4,8	24,0
24	8,2	32,2
48	2,6	34,8
120	0,4	35,2
240	5,0	40,2
350	0,4	40,6

Кількість Лз, яка знаходиться в ППУ як фізичний наповнювач, оцінювали за динамікою вивільнення її із ППУ-Лз (28,6 %) в дистильовану воду за температури 37 °С. Дослідження динаміки вивільнення Лз показало (табл. 3.4), що вже за 24 години з ППУ вивільняється 32,2 мас.ч. Лз. Потім швидкість вивільнення зменшується і за наступні 14 діб в дистильовану воду виходить ще 8,4 мас.ч. Лз, після чого втрата маси зразком ППУ-Лз (28,6 %)

припиняється.

Таким чином, 60 % введеної в реакційну суміш Лз вступає в хімічну взаємодію з ТДІ та включається в макроланцюг, а 40 % виступає як фізичний наповнювач. Характер вивільнення Лз з ППУ говорить про пролонговану дію лікувального ефекту утворення грануляційної тканини при заживленні рани та формуванні рубця.

Місцевоанастезуючу дію зразків ППУ з різним вмістом ЛГ визначали за дослідженням вивільнення цієї лікарської речовини з полімерної матриці у фізіологічний розчин за температури 36,6 °С. Як видно з табл. 3.5, із ППУ з різним вмістом ЛГ, останній виділяється в фізіологічний розчин з різною швидкістю.

Збільшення вмісту ЛГ від 0,25 до 2 мас. % викликає сповільнення його дифузії. Очевидно, що транспорт ЛГ з полімерної матриці в фізіологічний розчин відбувається за рахунок дифузії за зворотнім механізмом [227].

Виходячи з проведених досліджень можна зробити висновок, що вміст 1-2 мас. % ЛГ в ППУ забезпечує необхідний пролонгований обезболюючий ефект. Введення в ППУ ЛГ не приводить до блокування біологічно активних центрів останнього.

Таблиця 3.5

Динаміка вивільнення ЛГ з ППУ в фізіологічний розчин

Час, год	2 мас. % ЛГ		1 мас. % ЛГ		0,5 мас. % ЛГ		0,25 мас. % ЛГ	
	Вміст ЛГ	Масова частка вивільненого ЛГ	Вміст ЛГ	Масова частка вивільненого ЛГ	Вміст ЛГ	Масова частка вивільненого ЛГ	Вміст ЛГ	Масова частка вивільненого ЛГ
0	100,0	0	100,0	0	100,0	0	100,0	0
1	98,5	1,5	98,5	1,5	93,3	6,7	90,0	10,0
2	95,0	5,0	95,0	5,0	80,0	20,0	70,0	30,0
3	91,3	8,7	91,0	9,0	70,0	30,0	48,7	51,3
4	89,0	11,0	89,0	11,0	46,7	53,3	0	100,0
24	72,9	27,1	70,0	30,0	0	100,0	0	100,0
48	68,9	31,1	30,0	70,0	0	100,0	0	100,0

Результати дослідження адгезивних властивостей синтезованих ППУ показали (табл. 3.6), що зразок з вмістом Na-ПАК 0,1 мас. % не володіє адгезивними властивостями. Досліджувані ППУ набувають адгезійних властивостей при збільшенні концентрації Na-ПАК. Максимальними показниками адгезивних властивостей володіє ППУ з 50 мас. % Na-ПАК. Ці показники не зменшуються навіть через 20 діб після склеювання і складають 0,1 МПа. Однак, видалення такого ППУ з травмованої поверхні буде приводити до додаткового пошкодження поверхні шкіри. Адгезивні властивості зразків з вмістом Na-ПАК 2,5 – 25 мас. % незначно знижуються

при довготривалій витримці після склеювання. Останній факт є важливим фактором в терапії ран і опіків, оскільки такі ППУ при необхідності можна буде зняти з пошкодженої поверхні шкіри, не травмувавши її. На основі проведених дослідів нами вибрані оптимальні концентрації Na-ПАК в ППУ, а саме 10-25 мас. %.

Таблиця 3.6

Показники адгезивних властивостей зразків ППУ з ЛГ та Na-ПАК

Склад зразка ППУ		Межа адгезивної міцності при нормальному відриві (МПа), залежно від витримки після склеювання (доба)				
ЛГ, мас. %	Na-ПАК, мас. %	1	3	5	10	20
0	0	0	0	0	0	0
2,0	2,5	0,017	0,018	0,018	0,016	0,014
1,0	5,0	0,020	0,022	0,022	0,020	0,018
0,5	10,0	0,025	0,030	0,030	0,024	0,022
0,25	25,0	0,050	0,060	0,060	0,050	0,040
1,0	50,0	0,070	0,080	0,100	0,100	0,100
1,0	0,1	0	0	0	0	0
1,0	5,0	0,020	0,021	0,021	0,019	0,016
1,0	5,0	0,019	0,020	0,020	0,017	0,015

Всі синтезовані зразки ППУ володіють біологічною активністю відносно різних МО: грам-позитивних та грам-негативних бактерій (*E. coli* ATC 25922, *E. coli* 150, *Klebsiella pneumonia* 6447, *S. aureus* 180, *Pseudomonas aeruginosa* 8180, *Proteus mirabilis* F – 403, *Proteus mirabilis* 6054, *Proteus vulgaris* 8718). Всі досліджувані зразки пригнічують ріст штамів МО під дисками, розмір зон затримки росту навколо дисків становить 7-22 мм.

Таким чином, синтезовані ППУ є бактерицидними матеріалами, що

володіють самоадгезивними властивостями і місцевим обезболивающим ефектом.

3.1.3. Синтез пінополіуретанів на основі полісахаридів. Під час біосинтезу в рослинних клітинах всі ПС утворюють складні надмолекулярні структури у вигляді спіралей, фібрил і т.д. Наприклад, амілоза та амілопектин Кр утворюють гранули з ділянками кристалічної та аморфної структури, що значно утруднює доступ до гідроксильних груп. Введення ПС до структури макроланцюга вимагає попереднього руйнування їх надмолекулярних утворень. Найпростішим способом досягнення цієї мети є розчинення ПС, що відкриває доступ до їх функціональних груп.

Тому нами запропоновано новий спосіб отримання ППУ з ПС у складі основного ланцюга шляхом введення водних гелів ПС в реакційну суміш поряд з синтетичними поліолами.

Використання водних гелів обумовлене прагненням зруйнувати або послабити існуючі в ПС внутрішньо- і міжмолекулярні водневі зв'язки і забезпечити тим самим утворення як ковалентного зв'язку між гідроксилами ПС та ізоціанатами, так і нової системи ВЗ між гідроксилами ПС і функціональними групами ПУ. Утворення такої надмолекулярної структури матеріалу в майбутньому визначає його властивості і поведінку в модельних середовищах.

Важливим фактором при створенні даних матеріалів є кількість ПС, введеного до складу ППУ. Концентрація ПС напряму впливає на структуру та властивості отриманих на їх основі ППУ, а відповідно і на їх здатність піддаватись процесам деградації в умовах навколишнього середовища.

Спінювання ППУ відбувалось за рахунок карбон діоксиду, що виділяється під час реакції ізоціанатних груп з водою. Кількість додаткового ТДІ на реакцію з ПС розраховувалась в межах однієї NCO-групи на кожні 10 піранозних циклів ПС. Кількість додаткового ТДІ на реакцію з водою розраховували в межах 0,1 г ТДІ на 1 г води.

Склад отриманих таким способом ППУ наведено в таблиці 3.7.

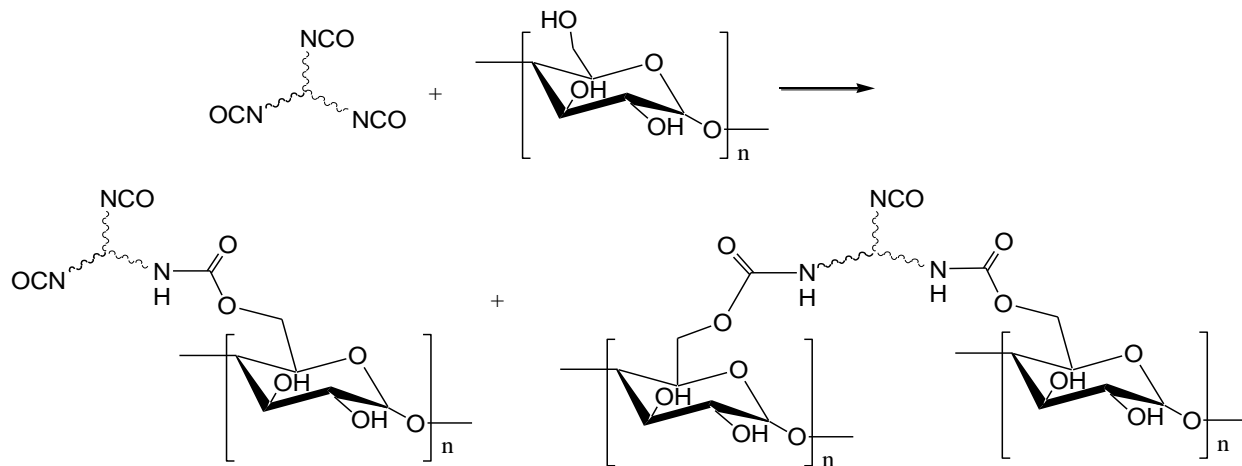
Таблиця 3.7

Склад отриманих ППУ на основі ПС, мас.ч.

Зразок	П-2200	П-7	Л-3003	Л-5003	Октоат олова	УП-606/2	КЕП-2	Вазелінова олія	ТДІ	ПС (водний гель)			
										На-Ал	На-КМЦ	Кр	ГЕЦ
ППУ-На-Ал (2%)	100		25,2		4,0	3,2	2,4	0,5	56,5	45			
ППУ-На-Ал (4%)	100		25,2		4,0	3,2	2,4	0,5	63	90			
ППУ-На-Ал (8%)	100		25,2		4,0	3,2	2,4	0,5	76	180			
ППУ-На-Ал (16%)	100		25,2		4,0	3,2	2,4	0,5	102	360			
ППУ-На-КМЦ (1%)	100		25,2		4,0	3,2	2,4	0,5	56,5		45		
ППУ-На-КМЦ (2%)	100		25,2		4,0	3,2	2,4	0,5	63		90		
ППУ-На-КМЦ (4%)	100		25,2		4,0	3,2	2,4	0,5	76		180		
ППУ-На-КМЦ (8%)	100		25,2		4,0	3,2	2,4	0,5	102		360		
ППУ-Кр (2%)	100		25,2		4,0	3,2	2,4	0,5	56,5			45	
ППУ-Кр (4%)	100		25,2		4,0	3,2	2,4	0,5	63			90	
ППУ-Кр (8%)	100		25,2		4,0	3,2	2,4	0,5	76			180	
ППУ-ГЕЦ (2%)		100		637,5	20	15	15	3,1	386				250
ППУ-ГЕЦ (4%)		100		637,5	20	15	15	3,1	422				500
ППУ-ГЕЦ (8%)		100		637,5	20	15	15	3,1	494				1000

Під час росту та дозрівання ППУ відбуваються дві конкурентні реакції: росту макроланцюга та газовиділення. Швидкість утворення полімеру і швидкість виділення газу повинні бути зрівноважені таким чином, щоб газ ефективно вловлювався полімером, в той час як комірочки піни набували би достатньої міцності і досягали своєї кінцевої структури без руйнування або усадки.

Схему росту макроланцюга за участю ПС (на прикладі Кр) та отримання поліуретанглюкану залежно від кількості щеплень (одного або двох) можна зобразити наступним чином:



Таким способом отримано ППУ з вмістом ПС від 2 до 16 % для Na-Ал, від 2 до 8 % для Кр і ГЕЦ та від 1 до 8 % для Na-КМЦ в перерахунку на сухий залишок.

Використання при синтезі ППУ целюлози триацетату, який не містить реакційноздатних гідроксилів призводить до коалесценції та не дає змогу отримати піни з комірчастою структурою. Це вказує на те, що наявність хімічного зв'язку між природним і синтетичним компонентами таких ПМ є одним із факторів формування стабільної рівномірної комірчастої структури.

3.1.4. Дослідження структури пінополіуретанів на основі полісахаридів. Однією з основних вимог при створенні глікополімерів є включення вуглеводу до структури макроланцюга. Використовуючи метод ПМС нами було досліджено процес термічної деструкції ППУ та

ідентифіковано склад летких продуктів, проаналізовано зміни, які відбуваються в ППУ при введенні різних ПС [228].

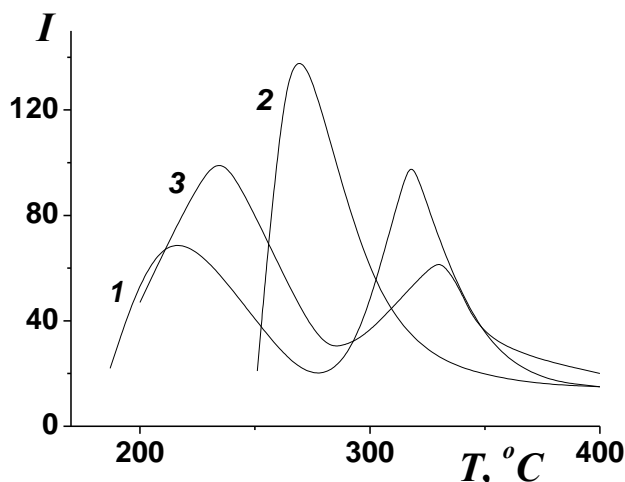


Рис. 3.5. Температурна залежність інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції для зразків: 1 – ППУ-матриця, 2 – Кр; 3 – ППУ-Кр (8 %).

Це дало змогу встановити наявність хімічного зв'язку між синтетичною та полісахаридною складовими ППУ. Аналіз температурної залежності загального йонного струму виділення летких продуктів деструкції ППУ-матриця показує, що його повний термічний розклад відбувається в дві стадії, яким відповідають максимуми на температурній залежності інтенсивності виділення летких продуктів в області температур 210°C для першої стадії і 320°C – для другої (рис. 3.5).

Це підтверджує наявність в ППУ двох блоків: жорсткого, що містить уретанові і сечовинні групи та гнучкого – олігоефірного. На першій стадії відбувається руйнування жорсткого блоку, про що свідчать зареєстровані в мас-спектрі ППУ-матриці при 210°C леткі продукти з масовими числами (в порядку зменшення їх питомої інтенсивності): $m/z = 148, 174, 147, 145, 173$ (табл. 3.8).

Деструкція ППУ-матриці на другій стадії відбувається з більшим, ніж на першій стадії йонним струмом. При 320°C в мас-спектрі переважають більш легкі леткі продукти деструкції олігоефірної складової ППУ-матриці

($m/z = 29, 31, 41, 43, 59$). Йонні фрагменти з $m/z = 18, 44, 45$ присутні на обох стадіях розкладання.

Таблиця 3.8

**Імовірні структури йонних фрагментів і питома інтенсивність
їх виділення в мас-спектрах термодеструкції ППУ-матриці, Кр та
ППУ-Кр(8%)**

m/z	Йонний фрагмент	Інтенсивність (I), умов. од.				
		ППУ-матриця		Кр	ППУ-Кр (8 %)	
		210°C (55 піків)	320°C (35 піків)		240°C (87 піків)	340°C (52 піка)
17	ОН	-	-	212	-	-
18	H ₂ O	286	203	1000	340	691
29	C ₂ H ₅ , CHO	-	416	227	-	-
31	CH ₃ O, CH ₂ OH	-	252	299	-	-
41	C ₃ H ₅ , C ₂ H ₂ NH	-	456	-	-	493
43	C ₂ H ₅ N, C ₃ H ₇	-	1000	310	-	723
44	CO ₂ , CH ₃ CHO, CH ₂ CHOH	193	312	304	-	755
45	CH ₃ CHOH, CO ₂ H, CH ₂ OCH ₃ , CH ₂ CH ₂ OH	581	735	-	338	1000
55	C ₄ H ₇	-	-	-	-	564
59	CH ₃ OCO, CH ₃ OCHCH ₃ , (CH ₃) ₂ COH, CH ₂ OC ₂ H ₅	-	657	-	-	452
60	OCHCH ₂ OH	-	-	282	-	-
121	NH-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NH ₂	-	-	-	249	-
122	NH ₂ -[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NH ₂	-	-	-	263	-
145		271	-	-	-	-
147	NH-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	612	-	-	571	-
148	NH ₂ -[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	1000	-	-	1000	-
173	N-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NHCOO	242	-	-	-	-
174	OCN-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	981	-	-	573	-

Аналіз температурної залежності загального йонного струму, що характеризує виділення летких продуктів термодеструкції Кр показав, що його повний термічний розклад відбувається у вузькому інтервалі температур з максимальною інтенсивністю при 270°C. Характерним для розкладу нативного Кр є наявність йонів з $m/z = 17, 60$, які відсутні як при розкладанні ППУ-матриці, так і ППУ-Кр.

Введення Кр в ППУ не змінює двостадійного характеру кривої йонного струму виділення летких продуктів, але збільшує температуру максимуму розкладання на 30°C на першій стадії та на 20°C – на другій. Введення Кр в ППУ приводить до утворення внутрішньо- і міжмолекулярного водневого зв'язування між гідроксилами Кр та уретановими і сечовинними групами ППУ, саме тому деструкції жорсткого блоку передують руйнування водневих зв'язків, що й відображається в підвищенні температури максимумів термодеструкції.

На відміну від ППУ-матриці інтенсивність загального йонного струму на першій стадії приблизно в 1,5 разів вища, ніж на другій, що свідчить про зміну співвідношення жорсткого та гнучкого блоків у зв'язку зі збільшенням кількості сечовинних груп, оскільки Кр вводиться в реакційну суміш у вигляді водного гелю. Збільшується число йонних фрагментів, які реєструються в мас-спектрі ППУ-Кр, в порівнянні з мас-спектром ППУ-матриці: в 1,6 раз більше для першої стадії (87 проти 55) і в 1,5 раз більше для другої стадії (52 проти 35). Це свідчить про більшу ступінь фрагментації макромолекул ППУ-Кр, тобто ініціювання процесів деструкції при введенні Кр в ППУ.

Введення Кр впливає на склад та питому інтенсивність виділення летких продуктів термодеструкції. Як видно з табл. 3.5, в продуктах розкладу ППУ-Кр практично повністю відсутні характерні для нативного Кр йони з $m/z = 17, 29, 31, 60$ (йони з $m/z = 18, 43, 44$ характерні також для ППУ-матриці і можуть бути продуктами розкладання олігоефірної складової). На відміну від ППУ-матриці, ППУ-Кр розкладається без виділення йонних фрагментів з $m/z = 44, 145, 173$ на першій стадії та з $m/z = 29, 31$ на другій стадії, але з виділенням летких продуктів з $m/z = 121, 122$ на першій та з $m/z = 55$ на другій стадіях. Зменшення питомої інтенсивності виділення йонного фрагменту з $m/z = 174$, ідентифікованого нами як ТДІ та поява йонних фрагментів з $m/z = 121, 122$ вказує на збільшення кількості сечовинних груп відносно уретанових. Приведені вище факти свідчать про наявність хімічно

зв'язаного Кр, що приводить до активації процесу фрагментації макромолекул ППУ.

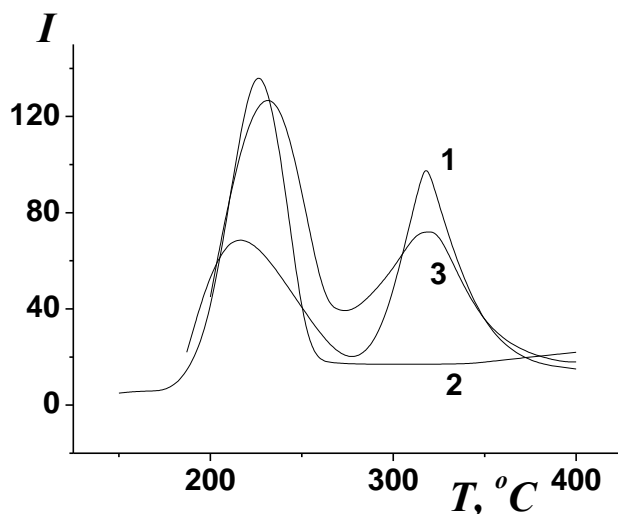


Рис. 3.6. Температурна залежність інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції для зразків: 1 – ППУ-матриця, 2 – Na-Ал; 3 – ППУ-Na-Ал (8 %).

структуру ППУ об'ємного блоку ПС.

Термічний розклад Na-Ал аналогічно до Кр відбувається у вузькому діапазоні температур з максимальною інтенсивністю при 226°C. Слід відмітити, що на кривих температурної залежності загального йонного струму виділення летких продуктів термодеструкції ППУ-Na-Ал відмічається суттєвий зсув і зменшення інтенсивності максимумів розкладання. В продуктах термодеструкції ППУ-Na-Ал на відміну від Na-Ал відсутні йонні фрагменти з $m/z = 16, 17$ (табл. 3.9).

Порівняння складу та питомої інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції ППУ-матриці та ППУ-Na-Ал (табл.3.9) показало відсутність в продуктах розкладу ППУ-Na-Ал йонних фрагментів з $m/z = 44, 145, 173$ на першій стадії і з $m/z = 29, 31, 41$ на другій стадії. Однак з'явилися леткі продукти з $m/z = 28, 122$ на першій та з $m/z = 27, 28, 55, 75$ на другій

Введення Na-Ал в ППУ викликає зміщення піків на кривій термодеструкції ППУ-Na-Ал порівняно з ППУ-матриця (рис. 3.6). Температура розкладання жорсткого блоку підвищується на 30°C, гнучкого – знижується на 40°C, що свідчить про наявність більш міцних внутрішньо- і міжмолекулярних ВЗ в жорсткому блоці, а також про «розпушення» гнучкого блоку внаслідок введення в

стадії. Питома інтенсивність виділення фрагменту з $m/z = 43$ зменшилась в 6,7 рази. Все це може слугувати підтвердженням існування ковалентно зв'язаного Na-Ал. Разом з тим зменшення питомої інтенсивності виділення йон-фрагменту з $m/z = 174$ та поява йон-фрагменту з $m/z = 122$ свідчить про збільшення кількості сечовинних та зменшення уретанових груп в ППУ-Na-Ал порівняно з ППУ-матрицею.

Таблиця 3.9

Імовірні структури йонних фрагментів і питома інтенсивність їх виділення в мас-спектрах термодеструкції ППУ-матриці, Na-Ал та ППУ-Na-Ал (8 %)

m/z	Йонний фрагмент	Інтенсивність (I), умов. од.				
		ППУ-матриця		Na-Ал	ППУ-Na-Ал (8%)	
		210°C (55 піків)	320°C (35 піків)	226°C (32 піка)	240°C (67 піків)	340°C (52 піка)
16	O	-	-	95	-	-
17	OH	-	-	226	-	-
18	H ₂ O	286	203	839	384	434
27	C ₂ H ₃	-	-	-	-	155
28	CO, C ₂ H ₄	-	-	405	168	132+75
29	C ₂ H ₅ , CHO	-	416	-	-	-
31	CH ₃ O, CH ₂ OH	-	252	-	-	-
41	C ₃ H ₅ , C ₂ H ₂ NH	-	456	-	-	-
43	C ₂ H ₅ N, C ₃ H ₇	-	1000	179	-	137+12
44	CO ₂ , CH ₃ CHO, CH ₂ CHOH	193	312	1000	-	393
45	CH ₃ CHOH, CO ₂ H, CH ₂ OCH ₃ , CH ₂ CH ₂ OH	581	735	77	330	1000
55	C ₄ H ₇	-	-	-	-	199
59	CH ₃ OCO, CH ₃ OCHCH ₃ , (CH ₃) ₂ COH, CH ₂ OC ₂ H ₅	-	657	-	-	657
75	CH(OCH ₃) ₂		-	-	-	233
122	NH ₂ -[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NH ₂	-	-	-	150	-
145		271	-	-	-	-
147	NH-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	612	-	-	511	-
148	NH ₂ -[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	1000	-	-	1000	-
173	N-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NHCOO	242	-	-	-	-
174	OCN-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	981	-	-	383	-

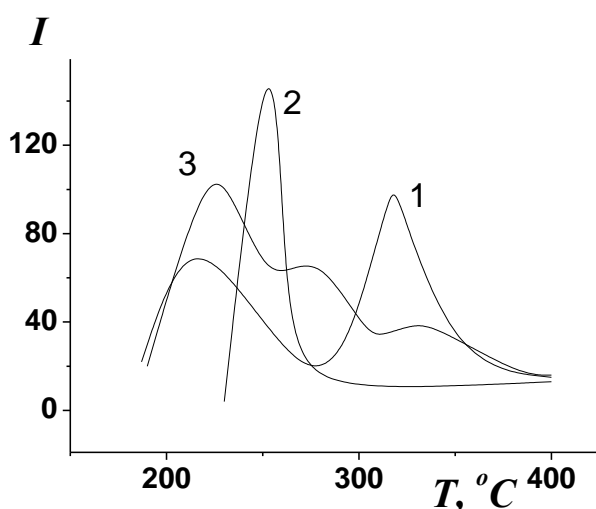


Рис. 3.7. Температурна залежність інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції для зразків: 1 – ППУ-матриця, 2 – Na-KMЦ; 3 – ППУ-Na-KMЦ (8 %).

діапазоні температур з максимальною інтенсивністю при 253 °С. На кривій температурної залежності загального йонного струму виділення летких продуктів термодеструкції ППУ-Na-KMЦ відсутній пік розкладання нативного Na-KMЦ.

З аналізу складу летких продуктів термодеструкції ППУ-Na-KMЦ (табл.3.10) можна зробити висновок про наявність хімічно зв'язаного Na-KMЦ. Так при 220 °С в основному виділяються продукти термічного розкладу жорсткого блоку. Однак зникають йонні фрагменти з $m/z = 145, 173$ і з'являється фрагмент з $m/z = 28$ в порівнянні з ППУ-матрицею.

При 280°С в струмі йонних фрагментів переважають легкі продукти термодеструкції, з'являються нові леткі з $m/z = 27, 55, 75$, що свідчить про розкладання гнучкого блоку. В порівнянні з ППУ-матрицею з'являється йонний фрагмент з $m/z = 28$, відсутній йон-фрагмент з $m/z = 17$, який притаманний нативному Na-KMЦ.

Введення Na-KMЦ в ППУ

приводить до значних змін в характері його термодеструкції (рис. 3.7). На кривій температурної залежності загального йонного струму виділення летких продуктів деструкції ППУ-Na-KMЦ чітко видно 3 максимуми інтенсивного виділення летких фрагментів при 220°С, 280°С і 340°С.

Термічний розклад Na-KMЦ, так як і решти ПС, відбувається у вузькому

Імовірні структури йонних фрагментів і питома інтенсивність їх виділення в мас-спектрах термодеструкції ППУ-матриці, Na-КМЦ та ППУ-Na-КМЦ (8 %)

m/z	Йонний фрагмент	Інтенсивність (I), умов. од.					
		ППУ-матриця		Na-КМЦ	ППУ-Na-КМЦ (8%)		
		210°С (55 піків)	320°С (35 піків)	253°С (35 піків)	220°С (66 піків)	280°С (35 піків)	340°С (24 піка)
17	ОН	-	-	226	-	-	-
18	H ₂ O	286	203	1000	199	198	970
27	C ₂ H ₃	-	-	-	-	169	-
28	CO, C ₂ H ₄	-	-	404	150	216	197+138
29	C ₂ H ₅ , CHO	-	416	-	-	-	192+169
31	CH ₃ O, CH ₂ OH	-	252	89	-	-	-
41	C ₃ H ₅ , C ₂ H ₂ NH	-	456	-	-	-	471
43	C ₂ H ₅ N, C ₃ H ₇	-	1000	217	-	-	1000
44	CO ₂ , CH ₃ CHO, CH ₂ CHOH	193	312	881	168	374	521
45	CH ₃ CHOH, CO ₂ H, CH ₂ OCH ₃ , CH ₂ CH ₂ OH	581	735	80	259	1000	467
55	C ₄ H ₇	-	-	-	-	219	-
59	CH ₃ OCO, CH ₃ OCHCH ₃ , (CH ₃) ₂ COH, CH ₂ OC ₂ H ₅	-	657	-	-	-	515
75	CH(OCH ₃) ₂		-	-	-	210	-
145		271	-	-	-	-	-
147	NH-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	612	-	-	546	-	-
148	NH ₂ -[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	1000	-	-	1000	-	-
173	N-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NHCOO	242	-	-	-	-	-
174	OCN-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	981	-	-	346	-	-

На основі отриманих методом ПМС результатів можна зробити висновок, що введення ПС в ППУ у вигляді водних гелів приводить до появи нової структурної організації, відмінної від структури вихідного ППУ, внаслідок ковалентного зв'язування ПС з ізоціанатом.

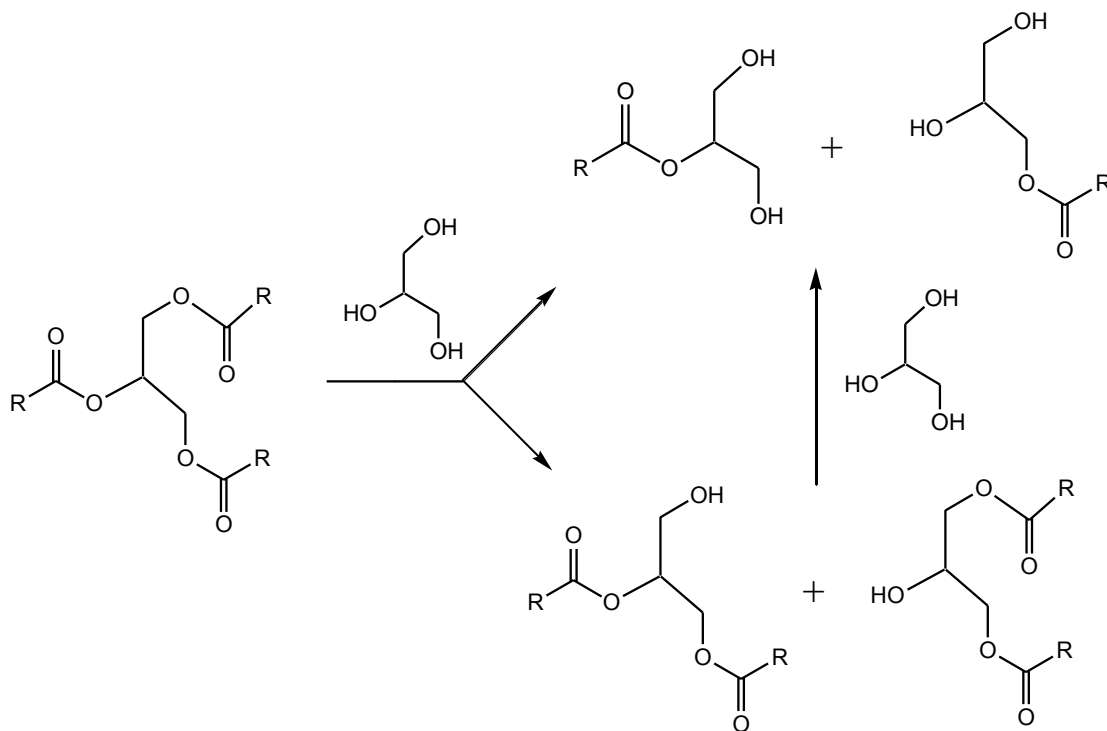
3.2. Синтез пінополіуретанів на основі рослинних олій

РО є придатним матеріалом з точки зору використання їх як полільної сировини для синтезу ПУ. Однак лише невелика кількість РО (наприклад, КО) має в своєму складі гідроксильні групи і може використовуватись в нативному вигляді. Більшість же РО попередньо необхідно модифікувати з метою введення в їх структуру потрібних функціональних груп. Часто такі маніпуляції передбачають використання токсичних реагентів, вимагають додаткових енергетичних затрат на виділення та очистку готового продукту.

Для синтезу нами було використано РО природного походження: гідроксилвмісна КО та безгідроксильні ЛО, ПО та СО. КО являє собою тригліцерид рицинолевої кислоти та містить 3 гідроксильні групи на кожен молекулу КО, використовувалась як трьохфункціональний олігоефір. Для отримання гідроксилвмісних сполук (моногліцеридів) решту РО піддавали переестерифікації з гліцерином (гліцероліз). З метою зниження токсичності та повнішого включення в макромолекулу ППУ, РО та їх гідроксилвмісні похідні вводили в реакційну суміш у складі ІФП.

3.2.1. Гліцероліз рослинних олій та дослідження продуктів реакції гліцеролізу. Технологія отримання моногліцеридів зводиться до проведення переестерифікації РО гліцерином у присутності каталізаторів за температур, що перевищують 220°C в атмосфері інертного газу [229]. Основними труднощами в здійсненні процесу гліцеролізу є низький ступінь гомогенізації вихідних продуктів, тобто взаємне розчинення гідрофільного гліцерину в гідрофобному тригліцериді. Тільки 4 % гліцерину розчиняється в олії за кімнатної температури, що значно менше, ніж кількість гліцерину, теоретично необхідна для реакції. Розчинність гліцерину в олії до 40 – 50 % досягається лише при 250°C [230].

Гліцероліз тригліцеридів протікає двома зворотними реакціями з поступовим утворенням дигліцеридів (ДГ) і моно гліцеридів (МГ):



Реакцію між РО та гліцерином проводили за температури 230°C, оскільки за нижчих температур реакція протікає вкрай повільно, а за вищих – можливе протікання небажаних побічних реакцій з утворенням полігліцеридів. Для синтезу брали надлишок гліцерину, щоб зсунути рівновагу в бік утворення продуктів реакції.

Очищені від каталізатора та надлишку гліцерину продукти реакції являють собою суміш моно- та дигліцеридів ВЖК, про що свідчать результати ІЧ-спектроскопії та ЕХ. Слід відзначити, що отримання шляхом гліцеролізу РО гідроксилвмісних реакційноздатних олігомерів (ГРО) відбувається без утворення побічних продуктів реакції та є безвідходним способом виробництва.

Порівняння ІЧ-спектрів нативних РО та ГРО на їх основі (рис. 3.8.) показало, що внаслідок гліцеролізу олії відбуваються її хімічні перетворення, пов'язані з утворенням гідроксильних груп, про що свідчить поява нової широкої смуги (крива 2) валентних коливань ОН-групи в області 3300-3500 см⁻¹ та смуги валентних коливань групи С-ОН з максимумом 1047-1054 см⁻¹.

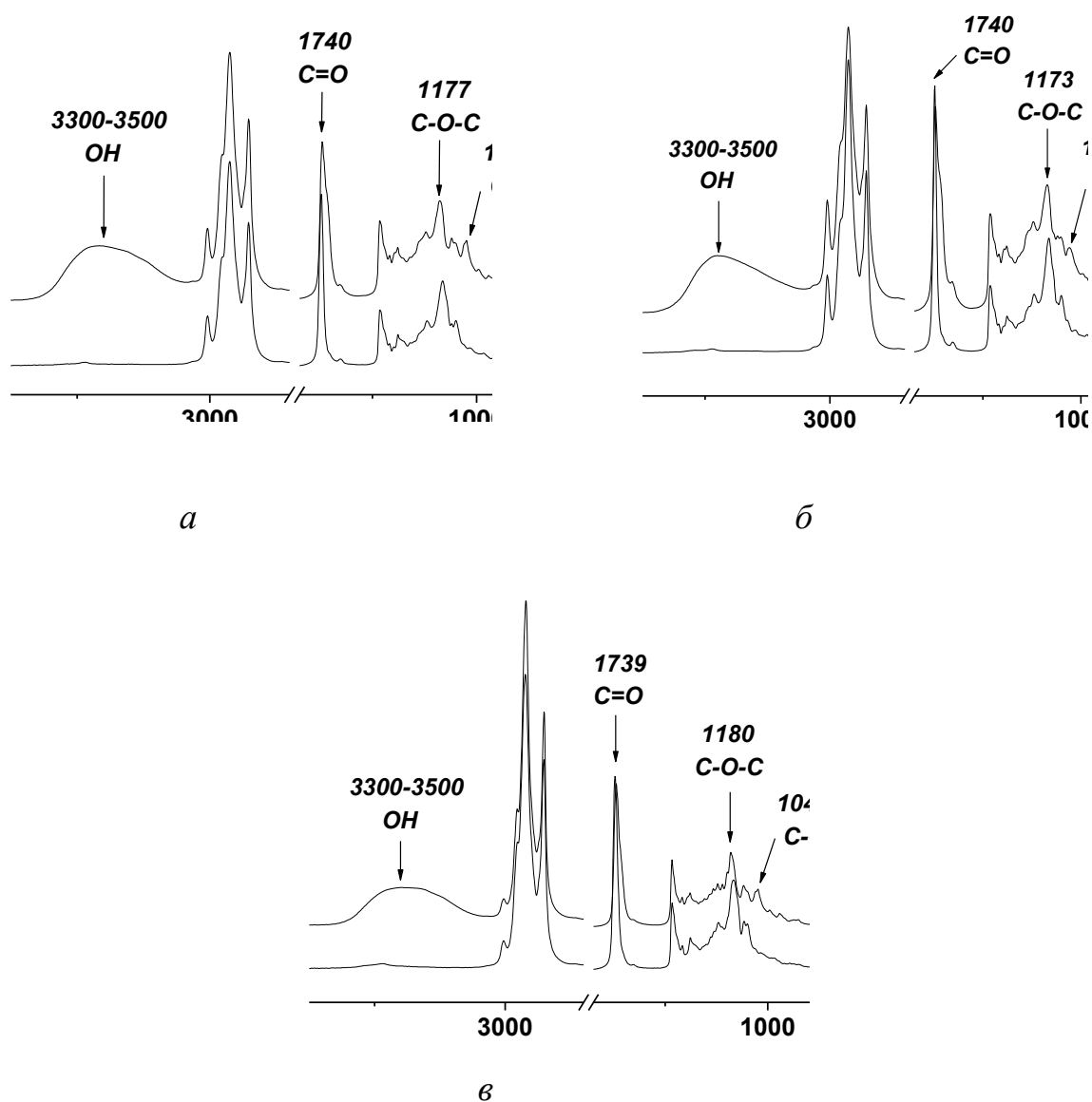


Рис. 3.8. Фрагменти ІЧ-спектрів вихідних РО (1) та ГРО на їх основі (2): *a* – СО; *б* – ЛО; *в* – ПО.

Для визначення процентного вмісту окремих фракцій криві молекулярно-масового розподілу гідроксилвмісних реакційноздатних олігомерів розкладені на суму Гаусових розподілів методом найменших квадратів (рис. 3.9). Середні відповідних Гаусових розподілів відповідають десятковим логарифмам молекулярних мас окремих фракцій.

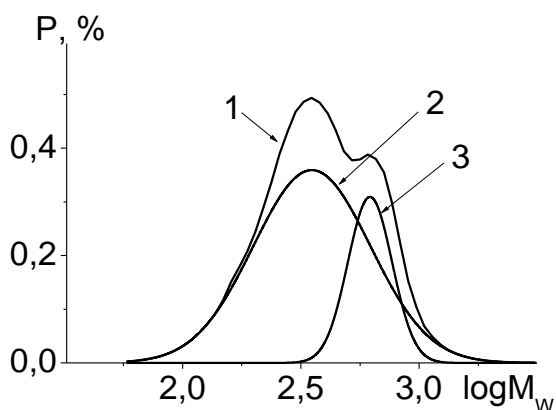


Рис. 3.9. Крива ММР (1) продукту гліцеролізу СО розкладена на суму Гаусових розподілів методом найменших квадратів: 2 – моногліцерид; 3 – дигліцерид.

Відсотковий вміст окремих фракцій в ГРО представлено в табл. 3.11 результати якої свідчать, що внаслідок реакції утворюється суміш МГ та ДГ. Внаслідок реакції гліцеролізу СО та ПО було отримано продукт з середньою функціональністю 1,75, а внаслідок гліцеролізу ЛО – з функціональністю 1,72.

Таблиця 3.11

Склад продуктів гліцеролізу рослинних олій

Тип РО	Вміст моногліцериду, %	Вміст дигліцериду, %	M_n	Середня функціональність
СО	75	25	420	1,75
ЛО	72	28	430	1,72
ПО	75	25	400	1,75

Результати ЕХ підтверджуються титриметричним методом. Титрування показало аналогічні ЕХ значення середньої функціональності.

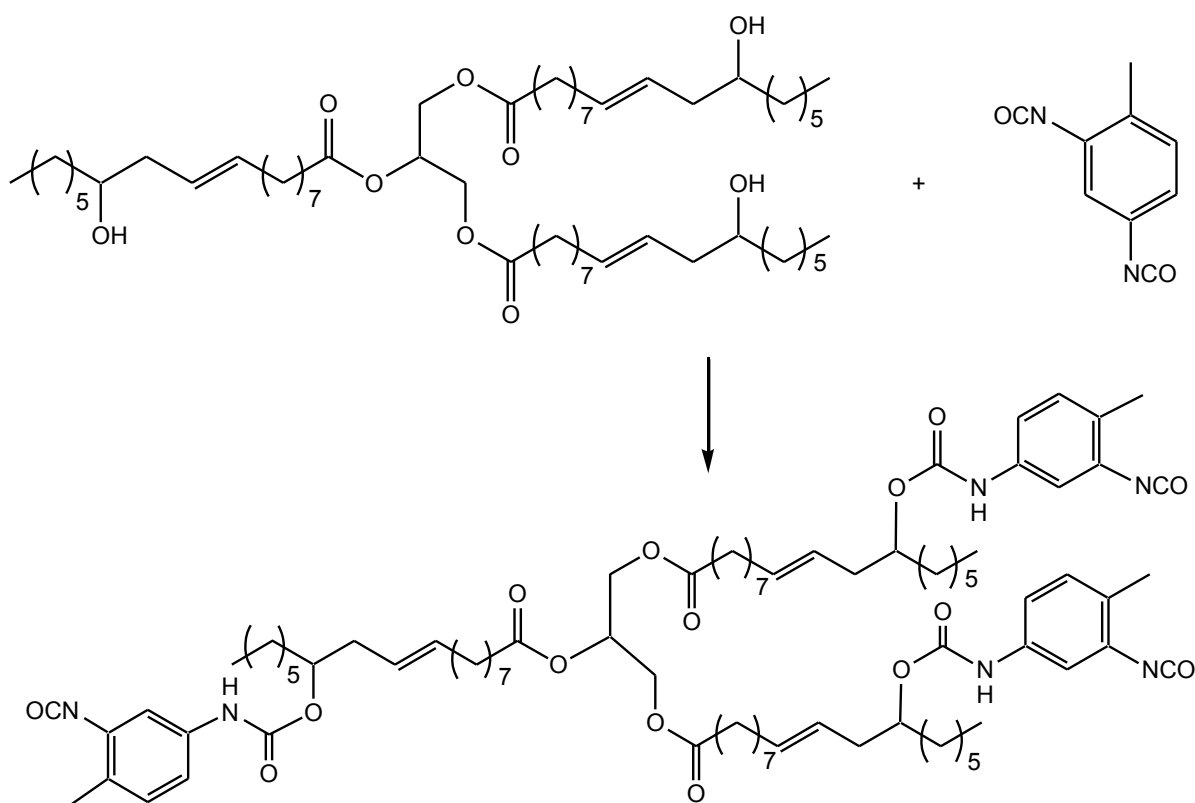
Таким чином, внаслідок переестерифікації РО утворилася суміш МГ та ДГ.

3.2.2. Дослідження характеру взаємодії рицинової олії та продуктів гліцеролізу рослинних олій з толуїлендіізоціанатом.

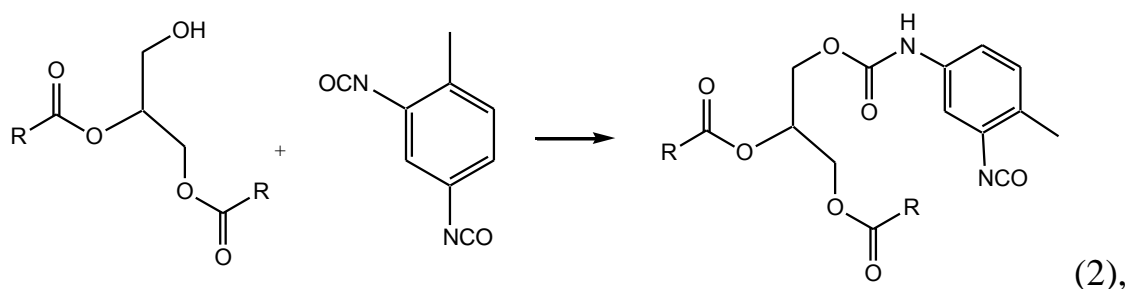
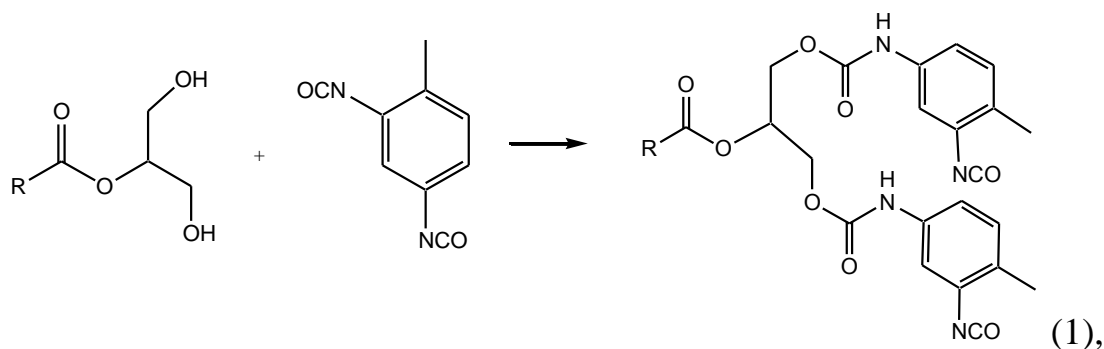
Відомо [208], що для виробництва еластичних ППУ найбільш широко використовується ТДІ. Використання ІФП дозволяє досягнути ряд переваг: менший ризик випаровування внаслідок збільшеної ММ; краще змішування компонентів спіненого матеріалу завдяки підвищеній густині; покращені властивості завдяки попередній реакції несумісних компонентів; контроль або повне виключення непотрібних побічних реакцій.

Враховуючи переваги використання ІФП над ТДІ, нами запропоновано вводити КО або ГРО на основі СО, ЛО та ПО до ППУ через стадію синтезу ІФП. Синтез ІФП на основі КО та ГРО проводили в масі за співвідношення $\text{OH/NCO} = 1:2$ та температури $25 \pm 2^\circ\text{C}$ протягом 60 хвилин.

Схему синтезу ІФП на основі КО можна зобразити наступним чином:



Як встановлено попередніми дослідженнями, отримані нами ГРО являють собою суміш моно- та дигліцеридів ВЖК. Враховуючи цей факт схеми реакції МГ (1) та ДГ (2) з ТДІ можна зобразити наступним чином:



де R – залишки ВЖК.

Отримані таким способом ІФП на основі РО за кімнатних температур являють собою в'язкі рідини, що добре змішуються з іншими компонентами при синтезі ППУ.

Оскільки вихідні речовини для синтезу ІФП мають різний показник функціональності, то визначення середньої ММ та ММР методом ЕХ дасть можливість встановити імовірні структури молекул, що входять до складу ІФП. Блокування вільних NCO-груп ІФП, отриманого на основі СО, проводили додаванням безводного метанолу при постійному перемішуванні до повної їх конверсії. Після цього продукт реакції переосаджували в дистильовану воду та сушили до повного видалення води.

Аналіз характеру отриманої кривої ММР чітко вказує (рис. 3.10, крива 1), що внаслідок взаємодії КО з ТДІ утворюються дві фракції з різними ММ. Перша фракція являє собою продукт взаємодії однієї молекули КО з трьома молекулами ТДІ (як зображено на схемі синтезу ІФП) і має функціональність 3. До структури молекул, що складають другу фракцію входять дві молекули КО та п'ять молекул ТДІ, тому функціональність молекул цієї фракції становить 4.

Характер кривої ММР продукту взаємодії ГРО на основі СО з ТДІ (рис.

3.10, крива 2) свідчить про неоднорідність за ММ молекул, що входять до складу ІФП. Аналіз імовірних структур, що можуть утворитись внаслідок взаємодії ТДІ з ГРО та дані ЕХ свідчать, що до складу ІФП можуть входити молекули з функціональністю від 1 до 3.

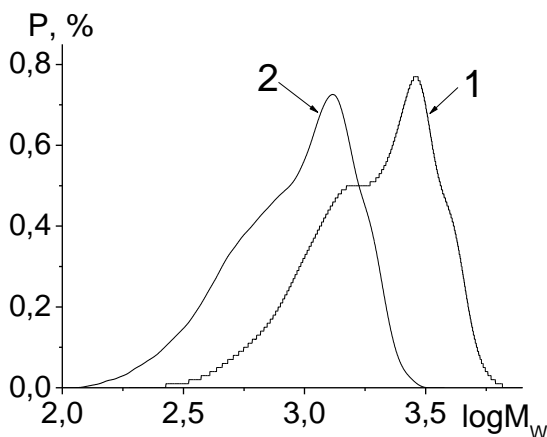


Рис. 3.10. Криві MMP продуктів реакції КО (1) та ГРО на основі СО (2) з ТДІ.

3.2.3. Синтез пінополіуретанів з фрагментами рослинних олій у складі основного ланцюга. Запропонований нами підхід отримання ГРО на основі РО реакцією гліцеролізу РО передбачає безвідходне отримання ГРО, без використання шкідливих реагентів. Для зниження токсичності процесу виготовлення ППУ нами запропоновано на основі КО та ГРО отримувати ІФП.

ППУ-РО синтезували двостадійним способом: перша стадія – синтез ІФП, друга – синтез ППУ за описаною раніше методикою. Таким способом були отримані ППУ на основі КО з вмістом олії від 24 до 45 % мас. та ППУ на основі ГРО з вмістом рослинного компонента 24 % мас.

Вміст природного компонента та гідрофільність полімеру значно впливають на його здатність до деградації в умовах довкілля. Тому з метою збільшення вмісту складової природного походження та гідрофільності, а отже, і здатності до деградації в умовах довкілля, нами було синтезовано ППУ, що одночасно містять у складі макроланцюга як РО або ГРО, так і ПС. Склад отриманих таким способом ППУ наведено в таблиці 3.12.

Таблиця 3.12

Склад отриманих ППУ-РО та ППУ-РО-ПС, мас.ч.

Зразок	Поліестер	Поліетер	Спінуючий агент	Каталізатори		Стабілізатори піни		Ізоціанат	ПС (водний гель)	ІФП, тип олії			
				Уретано- утворення	Газо- утворення								
ППУ-матриця	П-7	Л-5003	Вода	О.о.*	ДАБКО	КЕП-2	В.о.**	ТДІ	-	-	-	-	-
ППУ-КО (24 %)	П-7	Л-5003	Вода	О.о.	ДАБКО	КЕП-2	В.о.	ТДІ	-	КО	-	-	-
ППУ-КО (30 %)	П-7	Л-5003	Вода	О.о.	ДАБКО	КЕП-2	В.о.	ТДІ	-	КО	-	-	-
ППУ-КО (45 %)	П-7	Л-5003	Вода	О.о.	ДАБКО	КЕП-2	В.о.	-	-	КО	-	-	-
ППУ-КО (45 %)-ГЕЦ (2 %)	П-7	Л-5003	-	О.о.	ДАБКО	КЕП-2	В.о.	-	ГЕЦ	КО	-	-	-
ППУ-КО (45 %)-ГЕЦ (4 %)	П-7	Л-5003	-	О.о.	ДАБКО	КЕП-2	В.о.	-	ГЕЦ	КО	-	-	-
ППУ-СО (24 %)	П-7	Л-5003	Вода	О.о.	ДАБКО	КЕП-2	В.о.	-	-	-	СО	-	-
ППУ-СО (24 %)-ГЕЦ (2 %)	П-7	Л-5003	-	О.о.	ДАБКО	КЕП-2	В.о.	-	ГЕЦ	-	СО	-	-
ППУ-СО (24 %)-ГЕЦ (4 %)	П-7	Л-5003	-	О.о.	ДАБКО	КЕП-2	В.о.	-	ГЕЦ	-	СО	-	-
ППУ-ЛО (24 %)	П-7	Л-5003	Вода	О.о.	ДАБКО	КЕП-2	В.о.	-	-	-	-	ЛО	-
ППУ-ПО (24 %)	П-7	Л-5003	Вода	О.о.	ДАБКО	КЕП-2	В.о.	-	-	-	-	-	ПО

* - октоат олова; ** - вазелінова олія

Синтез ППУ-РО-ПС проводили у дві стадії. Перша стадія – синтез ІФП на основі ТДІ та КО або ГРО, який детально описаний у попередніх підпунктах. Друга – аналогічна синтезу ППУ-ПС, однак замість ТДІ використовували ІФП. Таким способом були отримані ППУ, що одночасно містять від 2 до 4 %мас ГЕЦ (у перерахунку на сухий залишок) та 45 %мас КО або 24 %мас ГРО.

Слід відмітити, що при одностадійному способі синтезу ППУ з введенням КО або ГРО в поліольний компонент стабільну піну отримати не вдалося, оскільки гліцериди ВЖК є піногасниками, а їх введення призводить до коалесценції.

Таким чином, було вперше синтезовано еластичні ППУ на основі сполук природного походження шляхом введення ДС і РО або їх похідних в складі ІФП, а також ПС шляхом введення їх водних гелів в поліольний компонент. Дослідження на модельних мономерних системах показали, що як первинні, так і вторинні гідроксильні групи вуглеводів беруть участь в реакціях уретаноутворення. Використання діізоціанатів буде приводити до утворення розгалужених ІФП і систем на їх основі в реакціях з ДС, а в реакціях з ПС до утворення хімічного зв'язку між ПС та діізоціанатом та формування зшитої структури. Методом ПМС доведено наявність хімічного зв'язку між ПС та синтетичною складовою в ППУ-ПС, що є одним з вирішальних факторів у формуванні стабільної комірчастої структури ППУ та ініціювання процесів деградації в умовах довкілля.

РОЗДІЛ 4

ВЛАСТИВОСТІ ПІНОПОЛІУРЕТАНІВ ОТРИМАНИХ НА ОСНОВІ ПОНОВЛЮВАНОЇ ПРИРОДНОЇ СИРОВИНИ

4.1. Вплив модифікації природними сполуками на фізико-механічні показники пінополіуретанів та морфологічні особливості їх комірок

Синтез ППУ на основі природних сполук передбачає поєднання функціональних властивостей ППУ зі здатністю до деградації під впливом різних природних факторів. Введення у структуру макроланцюга природних сполук знаходить своє відображення на морфологічних характеристиках комірок та фізико-механічних показниках отриманих ППУ.

Як видно з табл. 4.1, синтезовані нами ППУ на основі природних сполук мають деформаційно-міцнісні характеристики в межах експлуатаційних вимог до таких матеріалів.

Зразки ППУ-ДС мають дещо менші значення міцності та підвищені відносного подовження при розриві порівняно з ППУ-матрицею.

Введення ПС в ППУ зменшує показники міцності та відносного подовження в момент розриву, однак вони залишаються в межах експлуатаційних вимог до матеріалів. Збільшення кількості ПС в ППУ приводить до росту міцності і зниження відносного подовження зразків, що пов'язано з особливостями будови ПС, які надають додаткової жорсткості ППУ та утворенням додаткових між гідроксилами ПС та полярними групами ПУ.

Звертає увагу різке підвищення міцності ППУ-РО, порівняно з ППУ-матрицею вони збільшуються в 1,5-2 рази, причому зі збільшенням концентрації РО збільшується міцність. Введення в ППУ РО практично не змінює відносне подовження при розриві, відмічається незначне зменшення показників.

Таблиця 4.1

Фізико-механічні показники отриманих ППУ

Зразок ППУ	ρ , кг/м ³	σ , кПа	ϵ , %	ВП, %	ПП, мг/см ² ×год
ППУ-матриця	48	183,0	139,3	0,027	3,53
ППУ-Лз (28,6 %)	52	179,3	165,0	0,436	4,86
ППУ-Сз (28,6 %)	54	178,7	165,0	0,456	4,34
ППУ-Мз (28,6 %)	56	178,0	162,0	0,444	4,87
ППУ-На-Ал (2%)	61	150,0	128,3	0,848	5,26
ППУ-На-Ал (4%)	58	164,0	128,3	0,932	5,56
ППУ-На-Ал (8%)	60	172,7	124,3	1,682	4,16
ППУ-На-Ал (16%)	65	175,3	124,0	1,908	4,52
ППУ-На-КМЦ (1%)	54	158,0	126,3	0,963	4,49
ППУ-На-КМЦ (2%)	52	160,7	124,3	1,473	4,44
ППУ-На-КМЦ (4%)	53	168,0	124,3	1,768	4,46
ППУ-На-КМЦ (8%)	65	178,7	122,0	1,960	5,16
ППУ-Кр (2%)	66	160,0	126,7	1,017	4,95
ППУ-Кр (4%)	67	165,3	123,0	1,188	4,60
ППУ-Кр (8%)	65	175,3	122,3	1,349	5,07
ППУ-ГЕЦ (2%)	51	135,3	118,7	1,090	4,56
ППУ-ГЕЦ (4%)	56	152,7	125,0	1,217	4,46
ППУ-ГЕЦ (8%)	57	171,3	124,7	1,311	4,49
ППУ-КО (24 %)	59	302,3	137,1	0,215	2,03
ППУ-КО (30 %)	68	346,0	136,5	0,246	2,05
ППУ-КО (45 %)	76	354,0	136,0	0,351	2,02
ППУ-КО (45 %)-ГЕЦ (2 %)	79	208,7	121,2	1,344	2,73
ППУ-КО (45 %)-ГЕЦ (4 %)	81	226,0	125,3	1,636	3,04
ППУ-СО (24 %)	72	349,3	129,6	0,201	4,06
ППУ-СО (24 %)-ГЕЦ (2 %)	66	226,0	117,2	1,120	4,27
ППУ-СО (24 %)-ГЕЦ (4 %)	60	238,5	119,8	1,242	4,31
ППУ-ЛО (24 %)	71	340,7	128,9	0,216	3,97
ППУ-ПО (24 %)	72	342,0	129,1	0,197	4,09

Всі використані нами вуглеводи характеризуються високою гідрофільністю, тому введення їх в ППУ, а також збільшення їх концентрації закономірно підвищує ВП цих зразків у порівнянні з ППУ-матрицею. Введення РО також підвищує ВП, однак це виражено в меншій мірі. Підвищення ВП, а отже і гідрофільності, сприятиме покращенню адгезії МО до поверхні полімеру і тим самим активуватиме процес деструкції.

Уявна густина і ПП – важливі характеристики ППУ, що визначають напрямки їх застосування і напряму залежать від морфологічних особливостей комірок. Тому нами визначено морфологічні характеристики комірок ППУ.

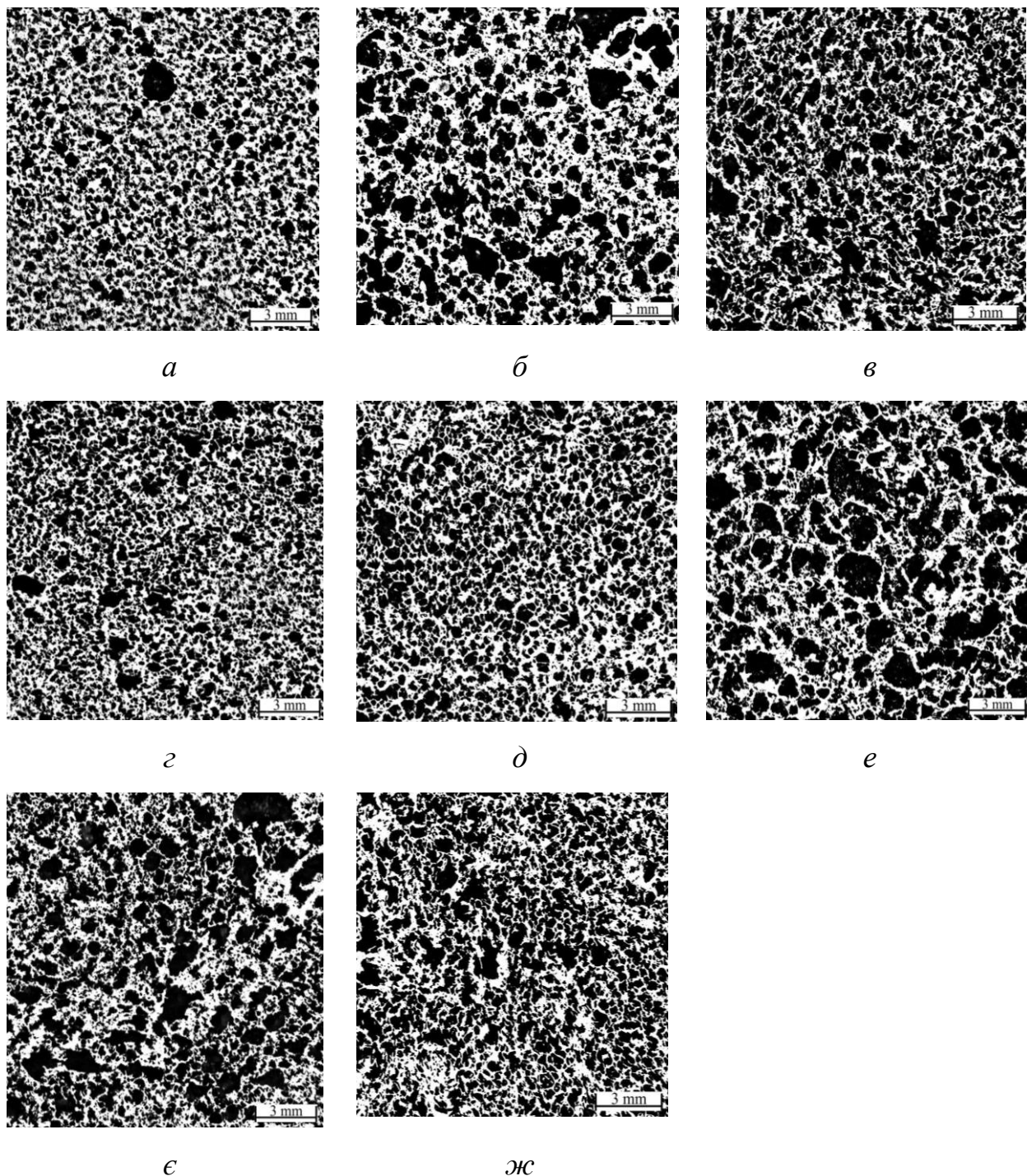


Рис. 4.1. Зображення поверхні зрізу ППУ-матриці (а), ППУ-Лз (б), ППУ-Na-KMЦ (1 %) (в), ППУ-Na-KMЦ (2 %) (г), ППУ-Na-KMЦ (4 %) (д), ППУ-Na-KMЦ (8 %) (е), ППУ-Na-Ал (2 %) (є), ППУ-Кр (2 %) (ж).

Отримані зображення (рис. 4.1) структури комірок зразків ППУ-

матриці, ППУ-Лз (28,6 %), ППУ, що містить Na-КМЦ (від 1 до 8 %), з 2 %-вим вмістом різних ПС (Na-Ал, Кр, Na-КМЦ, ГЕЦ), різним вмістом КО (від 24 до 45 %), ППУ-КО з різним вмістом ГЕЦ (від 2 до 4 %), з 24 %-вим вмістом різних ГРО та ППУ-СО (24 %)-ГЕЦ (2 %) були оброблені методом комп'ютерного аналізу зображень і в результаті визначені статистичні показники комірок.

Аналіз зображень показав, що введення Лз викликає збільшення всіх розмірних характеристик комірок ППУ (S збільшується в 2,5 раз і ЕД в 1,4 рази), що в свою чергу приводить до зростання показників ПП. В той же час ПФ дещо зменшується, що свідчить про збільшення кількості анізотричних комірок. Одночасне збільшення ρ та розмірів комірок ППУ-Лз говорить про потовщення стінок його комірок.

Розглянемо вплив кількості (на прикладі ППУ, що містить Na-КМЦ) і природи модифікуючої добавки (на прикладі ППУ з 2 %-вим вмістом різних ПС) на середні значення розмірних показників комірок в ППУ, а також показника, що визначає форму комірок.

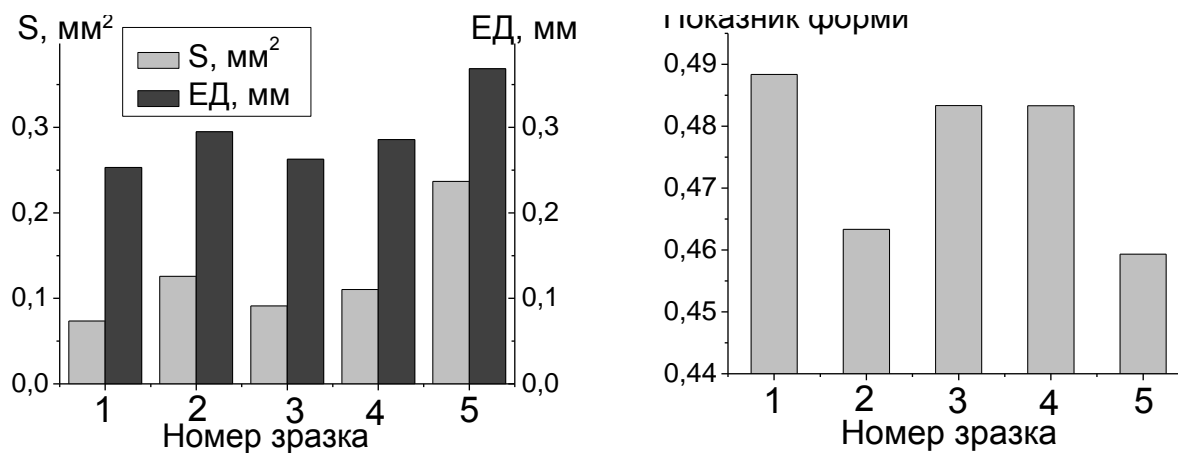


Рис. 4.2. Діаграми середніх значень S , ЕД і ПФ комірок ППУ з різним вмістом Na-КМЦ: 1 – ППУ-матриця, 2 – ППУ-Na-КМЦ (1 %), 3 – ППУ-Na-КМЦ (2 %), 4 – ППУ-Na-КМЦ (4 %), 5 – ППУ-Na-КМЦ (8 %).

На діаграмах (рис. 4.2) видно, що введення в ППУ від 1 до 8 % Na-КМЦ приводить до росту всіх розмірних характеристик комірок (S , ЕД). При концентрації Na-КМЦ 1 %, спостерігається локальний максимум вказаних

характеристик.

Введення Na-КМЦ впливає і на форму комірок ППУ. Найбільше середнє значення ПФ комірок спостерігається для зразка ППУ-матриця. Введення Na-КМЦ зменшує цей показник (тобто комірки стають більш анізотричними), однак прямої залежності між концентрацією Na-КМЦ в ППУ і ПФ комірок нема.

Для зразка ППУ, що містить 8 % Na-КМЦ, спостерігається як найбільше значення середніх розмірних характеристик комірок, так і найменші значення показника їх форми. Показники ρ і ПП досліджених зразків (табл. 4.1) збільшуються при збільшенні розмірних характеристик комірок і зменшенні ПФ.

З рис. 4.3 видно, що незалежно від типу ПС, їх введення в ППУ приводить до деякого збільшення середніх розмірних характеристик комірок. В найбільшій мірі це проявляється при використанні як добавки Na-Ал. Так, у порівнянні з вихідним ППУ, середня площа комірок збільшується приблизно в 2 рази. Найменший вплив на розміри комірок спричиняє введення в ППУ Na-КМЦ.

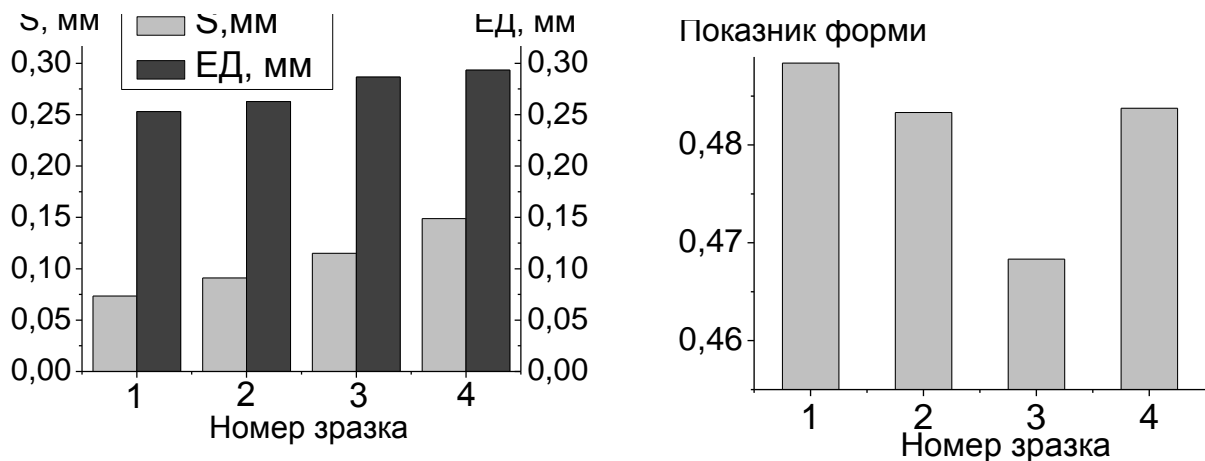


Рис. 4.3. Діаграми середніх значень S , ED і ПФ комірок ППУ, модифікованого різними ПС: 1 – ППУ-матриця, 2 – ППУ-Na-КМЦ (2 %), 3 – ППУ-Кр (2 %), 4 – ППУ-Na-Ал (2 %).

Встановлено, що всі досліджені в роботі ПС впливають на форму

комірок ППУ. Їх введення приводить до зниження середніх значень ПФ комірок у порівнянні з вихідним ППУ. Найбільший вплив на форму комірок спричиняє Кр. Його введення зменшує середнє значення ПФ приблизно на 4 %, тоді як для Na-КМЦ і Na-Ал зниження показника форми не таке помітне і складає близько 1 %.

Аналіз гістограм розподілу комірок за площею (рис. 4.4 *a - д*) показує, що введення Na-КМЦ спричиняє незначний вплив на характер розподілу. Для всіх досліджених зразків максимальна частка комірок (приблизно 21 – 27 %) відповідають інтервалу $0,02 - 0,05 \text{ мм}^2$.

Частка комірок з розмірами менше $0,02 \text{ мм}^2$ для всіх досліджених зразків близька і складає 34 – 40 %. Частка комірок з розмірами, що перевищують 1 мм^2 не значно змінюється з введенням до 4 % Na-КМЦ. При введенні 8 % Na-КМЦ, частка комірок більших 1 мм^2 збільшується і складає близько 6 %. Розподіл комірок за площею характеризується вираженою асиметричністю в бік менших значень. Основна маса комірок має площу, що не перевищує $0,2 \text{ мм}^2$. Найбільш виражена асиметричність розподілу комірок за площею для зразка з вмістом Na-КМЦ 1 %. При збільшенні вмісту Na-КМЦ до 8 %, значення асиметричності розподілу знижується до значень менших, ніж у вихідного ППУ.

Порівняння гістограм розподілу комірок за площею (рис. 4.4 *a, в, е, є*) зразків ППУ-ПС показує, що введення ПС зменшує асиметричність, а також приводить до росту числа комірок (\sim на 10 %) з площею менше $0,02 \text{ мм}^2$. Це особливо помітно для зразка ППУ-Na-Ал. Для цієї системи найбільша частка комірок (23 %) мають площу меншу $0,01 \text{ мм}^2$. Із гістограм розподілу видно, що для зразка вихідного ППУ характерна відсутність комірок з площею більшою $0,5 \text{ мм}^2$. Введення в ППУ різних ПС помітно збільшує частку таких комірок. В найбільшому степені це виражено для зразка ППУ-Na-Ал, для якого частка комірок з площею більшою $0,5 \text{ мм}^2$ складає близько 7 %.

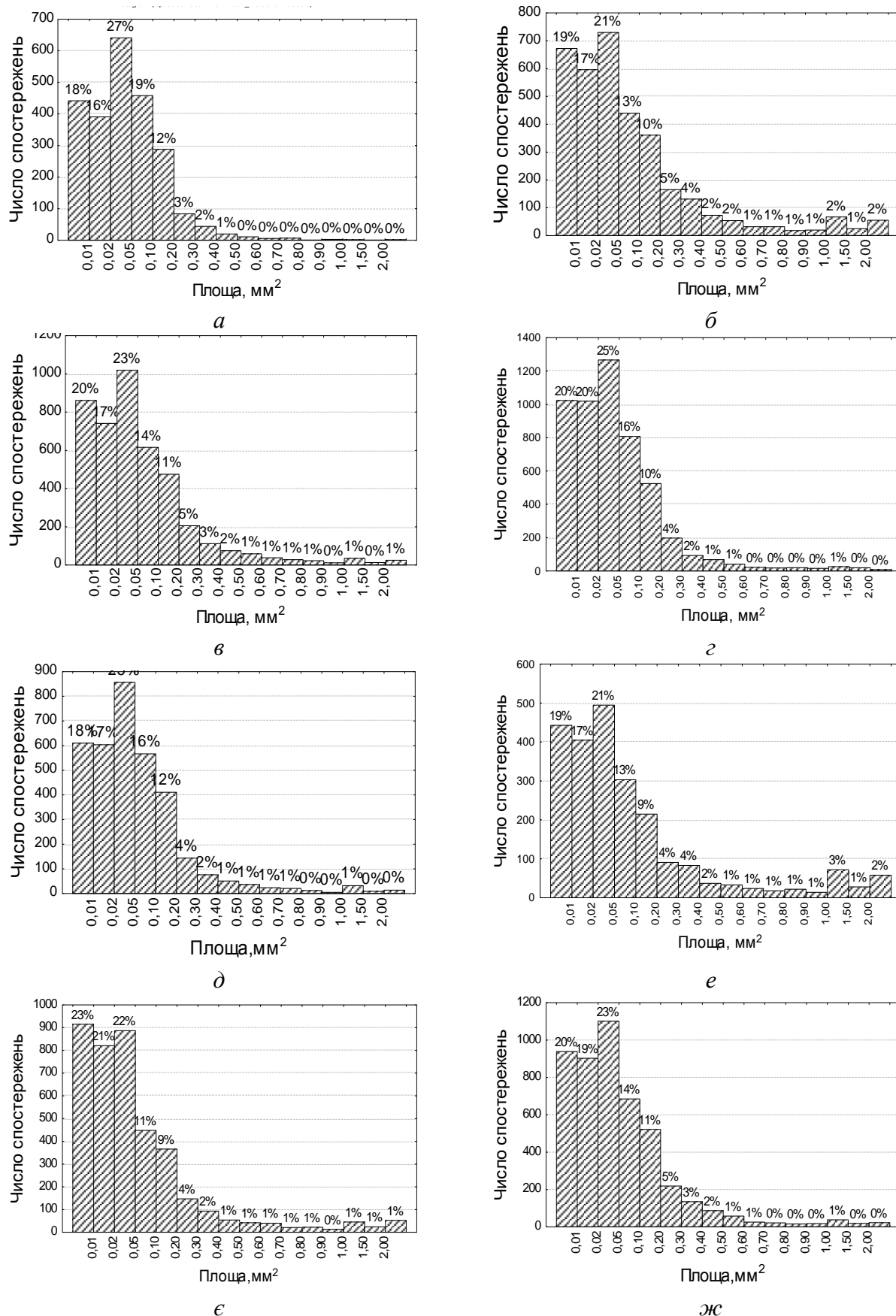


Рис 4.4. Гістограми розподілу комірок за площею зразків ППУ-матриця (а), ППУ-Лз (б), ППУ-На-КМЦ (1 %) (в), ППУ-На-КМЦ (2 %) (г), ППУ-На-КМЦ (4 %) (д), ППУ-На-КМЦ (8 %) (е), ППУ-На-Ал (2 %) (є) і ППУ-Кр (2 %) (ж).

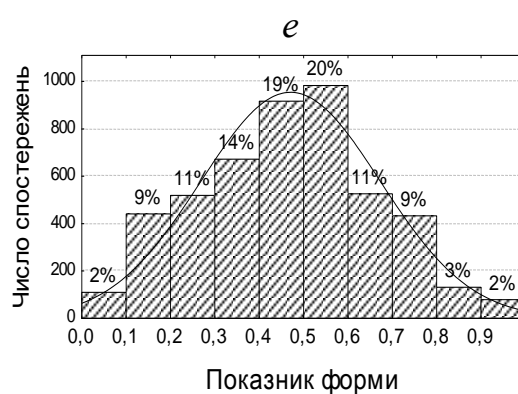
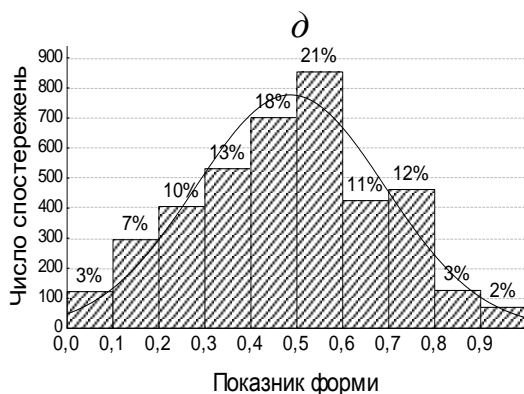
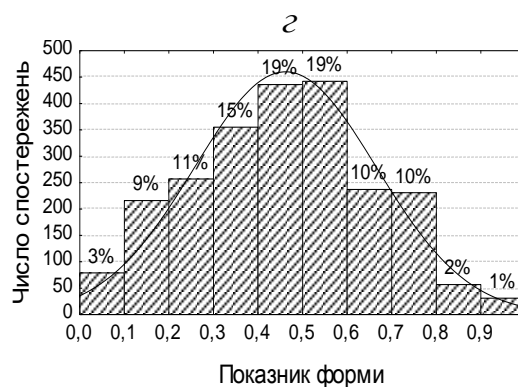
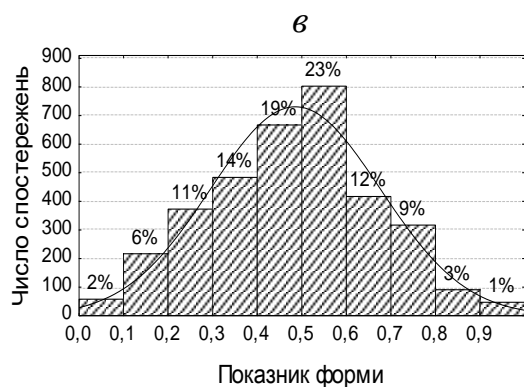
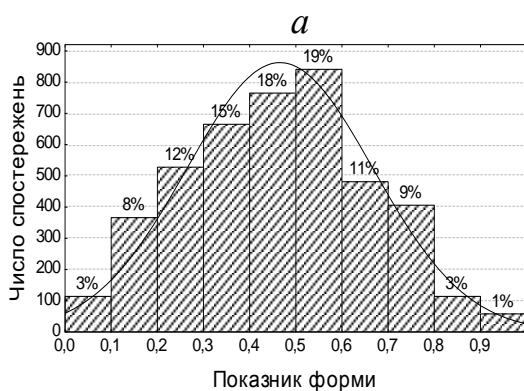
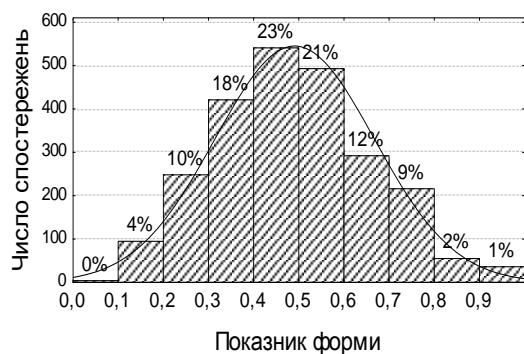


Рис. 4.5. Гістограми розподілу комірок за показником форми зразків ППУ-матриця (а), ППУ-Лз (б), ППУ-На-КМЦ (1 %) (в), ППУ-На-КМЦ (2 %) (г), ППУ-На-КМЦ (4 %) (д), ППУ-На-КМЦ (8 %) (е), ППУ-На-Ал (2 %) (є) і ППУ-Кр (2 %) (ж).

Якісно подібні закономірності характерні і для гістограм розподілу комірок за еквівалентним діаметром.

Розподіл комірок в досліджених зразках за ПФ близький до нормального (рис. 4.5). Найбільша частка комірок для всіх досліджуваних зразків мають ПФ від 0,4 до 0,6. Модифікація ППУ Na-КМЦ не впливає на кількість комірок за формою, близькою до круглої (ПФ більше 0,8) і складає 3 – 4 %. В той же час частка сильно анізотричних комірок (ПФ менше 0,2) суттєво зростає із введенням вже 1 % Na-КМЦ. При збільшенні вмісту Na-КМЦ цей показник несуттєво знижується залишаючись при цьому помітно вищим (в 2-3 рази), ніж у вихідному ППУ. Модифікація ППУ ПС різної природи (рис. 4.5 а, в, е, є) збільшує частку сильно анізотричних комірок ($ПФ < 0,2$) в 2-3 рази в порівнянні з вихідним ППУ.

Введення до складу ППУ РО або ГРО на стадії синтезу ІФП знаходить відображення на розмірних характеристиках комірок ППУ (рис. 4.6).

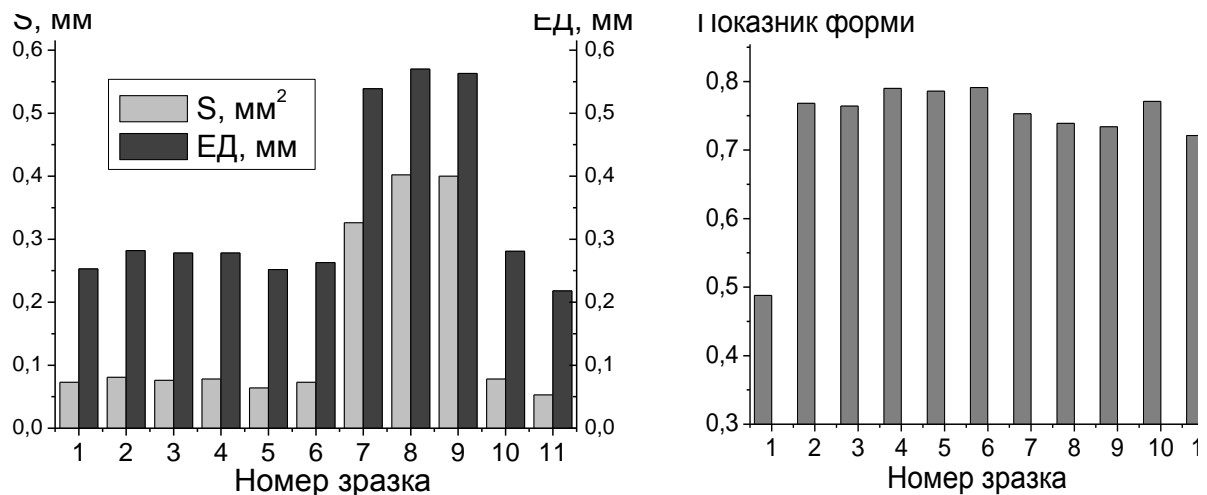


Рис. 4.6. Діаграми середніх значень площі, еквівалентного діаметру і показника форми комірок в ППУ: 1 – ППУ-матриця; 2 – ППУ-КО (24 %); 3 – ППУ-КО (30 %); 4 – ППУ-КО (45 %); 5 – ППУ-КО (45 %)-ГЕЦ (2 %); 6 – ППУ-КО (45 %)-ГЕЦ (4 %); 7 – ППУ-СО (24 %); 8 – ППУ-ЛО (24 %); 9 – ППУ-ПО (24 %); 10 – ППУ-СО (24 %)-ГЕЦ (2 %); 11 – ППУ-ГЕЦ (2 %).

З діаграм середніх значень показників S та ED видно, що введення РО збільшує ці показники, особливо це спостерігається при введенні ГРО: ED

збільшується \sim в 2 рази, а $S \sim$ в 5 раз. Збільшення вмісту КО приводить до незначного зменшення розмірів комірок. Присутність у складі ППУ ГЕЦ викликає зменшення розмірних характеристик комірок.

Аналіз даних наведених в табл. 4.1 підтверджує залежність між розмірними характеристиками комірок та ПП: збільшення S та ЕД викликає збільшення ПП зразків. Одночасне збільшення розмірних характеристик комірок та ρ ППУ-РО та ППУ-РО-ПС свідчить про потовщення стінок комірок відносно ППУ-матриці.

Таким чином, шляхом введення природних вуглеводів до складу базового ППУ вдалося отримати матеріали з високими експлуатаційними характеристиками, а у випадку використання РО – певною мірою покращити фізико-механічні властивості ППУ

4.2. Дослідження деградації пінополіуретанів на основі поновлюваної природної сировини в умовах навколишнього середовища

Для оцінки здатності синтезованих ППУ на основі природної поновлюваної сировини деградувати в умовах довкілля були створені умови, які моделюють фактори навколишнього середовища. Було досліджено вплив на отримані матеріали кислого та лужного середовищ, УФ-випромінювання та комплексу умов, що діють при експонуванні в ґрунті.

4.2.1. Вплив природи хімічних зв'язків на здатність поліуретанів до деградації в умовах навколишнього середовища. Здатність ПМ деградувати в умовах довкілля напряму залежить від їх хімічної будови [234]. ППУ являють собою складні системи з різними типами хімічних зв'язків та різною сприйнятливістю до агресивних факторів навколишнього середовища. При синтезі ППУ ми використовували суміш олігоестерів з олігоестерами, тому крім уретанових, сечовинних та алофанатних груп вони містять у великій кількості етерні та естерні групи.

Визначення вкладу в процес деградації кожного типу хімічного зв'язку

проводили на модельних полімерних системах. Було синтезовано три типи полімерів: № 1 – на основі олігоестеру, що містить етерні та уретанові групи; № 2 – на основі олігоестеру при підвищеній температурі, що містить етерні, уретанові та алофанатні групи; № 3 – на основі олігоестеру, що містить естерні та уретанові групи.

Таблиця 4.2

Результати досліджень здатності до деградації зразками ПУ

№ зразка	Втрата маси, %			Втрата σ , %			Втрата ϵ , %		
	0,1 н HCl	0,1 н KOH	Ґрунт 1 міс	0,1 н HCl	0,1 н KOH	Ґрунт 1 міс	0,1 н HCl	0,1 н KOH	Ґрунт 1 міс
1	1,12	4,65	0,83	9,5	12,1	3,2	10,5	12,4	4,6
2	1,06	4,69	0,78	9,1	11,4	2,7	9,7	12,0	4,1
3	2,01	7,93	1,95	14,7	17,2	6,3	16,8	19,9	8,3

Для визначення здатності до деградації отримані плівки піддавались дії кислого та лужного середовищ, а також інкубуванню у ґрунт. Здатність до деградації визначали за втратою маси та фізико-механічних показників. Зміни у структурі фіксували за допомогою методу ІЧ-спектроскопії.

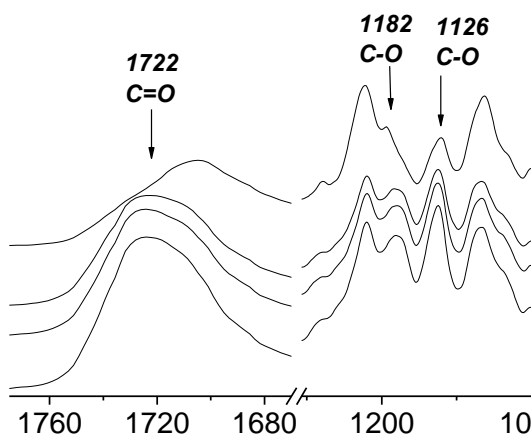


Рис. 4.7. Фрагменти ІЧ-спектрів ПУ на основі олігоестеру: 1 – вихідний; 2 – після дії 0,1 н HCl; 3 – після дії 0,1 н KOH; 4 – після інкубування в ґрунт (1 міс).

Результати досліджень свідчать (табл. 4.2), що зразки на основі олігоестеру більш стійки до дії всіх використаних факторів: для них спостерігаються найменші значення втрати маси та фізико-механічних показників. Найбільший вплив має лужне середовище, що пов'язано з гідролізом уретанових та алафанатних груп.

Дані втрати маси та експлуатаційних характеристик підтверджуються ІЧ-спектроскопічними дослідженнями. Порівняння ІЧ-спектрів зразка на основі олігоестеру до та після випробувань свідчать (рис. 4.7) про незначні зміни після дії кислого середовища та інкубування в ґрунт на відміну від дії лужного середовища. Після лужного гідролізу падає інтенсивність смуг, характерних для естерної групи $\nu_{C=O} = 1722 \text{ см}^{-1}$ та $\nu_{C-O} = 1182$ та 1126 см^{-1} .

Слід відзначити, що ІЧ-спектри зразків № 1 та № 2 до та після випробувань не містять видимих змін. Враховуючи результати втрати маси та фізико-механічних показників можна зробити висновок про їх стійкість до дії вивчених факторів.

Таким чином, деградації під впливом факторів навколишнього середовища в більшій мірі піддаються естерні фрагменти, на відміну від етерних, уретанових та алофанатних.

4.2.2. Вплив кислого та лужного середовищ на пінополіуретани з фрагментами природних сполук в основному ланцюзі. Деструкція полімерів в навколишньому середовищі відбувається переважно за рахунок гідролітичного розщеплення, в тому числі під дією продуктів метаболізму МО, а саме ферментів та органічних кислот [39]. Для дослідження процесів гідролітичної деструкції синтезовані ППУ занурювали в 0,1 н розчини НСІ і КОН (вплив кислого та лужного середовищ відповідно).

Дані втрати маси зразками після гідролізу (табл. 4.3) вказують на те, що зразки ППУ-ДС в значній мірі піддаються як кислотному, так і лужному гідролізу. Показники зменшення маси ППУ-ДС значно перевищують вміст ДС в ППУ, що свідчить про проходження в них процесів гідролітичної

деструкції. Значні втрати маси ДС-вмісних ППУ, що значно перевищують втрати маси ППУ-матриці (в 13-18 раз в кислому середовищі та в 4-5 раз в лужному) вказують на те, що ДС ініціює процес деструкції.

Аналіз ІЧ-спектрів показав, що зразок ППУ-матриця стійкіший до дії даних факторів – спектри зразків до та після випробувань практично не змінилися, в той час як в спектрах зразків ППУ з природними сполуками спостерігаються зміни.

Таблиця 4.3

Втрата маси зразками ППУ-ДС після гідролізу

Зразок ППУ	Втрата маси після гідролізу, %	
	0,1 н розчин НСІ	0,1 н розчин КОН
ППУ-матриця	2,34	8,49
ППУ-Лз (28,6 %)	31,39	32,91
ППУ-Мз (28,6 %)	41,77	39,23
ППУ-Сз (28,6 %)	40,00	41,35

Згідно даних ІЧ-спектроскопії дія кислого та лужного середовищ викликає значні зміни в структурі ППУ-Лз (28,6 %) (рис. 4.8). Внутрішнім стандартом слугувала смуга коливань $C=C$ бензольного кільця ($\nu = 1603 \text{ см}^{-1}$), яка найменше піддається деструктивним змінам.

В першу чергу звертає на себе увагу зменшення інтенсивності смуги поглинання β -глікозидного зв'язку Лз з максимумом 875 см^{-1} в спектрах зразків після гідролізу порівняно з вихідним зразком. Зменшення в зразках ППУ внаслідок гідролізу кількості як фізично, так і хімічно зв'язаної Лз викликає перерозподіл в області поглинання груп $C-OH$: зникають смуги поглинання з максимумами 1115 та 1170 см^{-1} , зменшується інтенсивність смуги 1142 см^{-1} .

Про значні деструктивні зміни в зразках свідчать зменшення інтенсивностей поглинання зв'язку $C=O$ уретанової групи 1734 см^{-1} та зв'язків $C-O-C$ в області $1110-1170 \text{ см}^{-1}$.

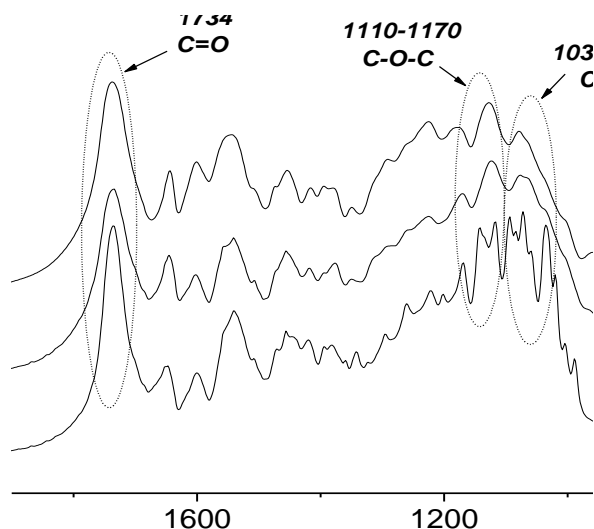


Рис. 4.8. Фрагменти ІЧ-спектрів ППУ-Лз (28,6 %): 1 – вихідний, 2 – після дії кислого середовища, 3 – після дії лужного середовища.

Як показали дослідження, введення до складу ППУ природних ПС впливає на їх здатність до гідролітичної деструкції. Зменшення маси зразків ППУ-ПС наведено в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4

Втрата маси зразками ППУ-ПС після гідролізу

Зразок ППУ	Втрата маси після гідролізу, %	
	0,1 н розчин НСІ	0,1 н розчин КОН
ППУ-матриця	2,34	8,49
ППУ-На-Ал (2%)	16,67	26,12
ППУ-На-Ал (4%)	22,52	14,25
ППУ-На-Ал (8%)	5,92	17,88
ППУ-На-Ал (16%)	8,60	28,80
ППУ-На-КМЦ (1%)	6,36	9,03
ППУ-На-КМЦ (2%)	6,52	10,55
ППУ-На-КМЦ (4%)	5,80	8,67
ППУ-На-КМЦ (8%)	6,89	10,91
ППУ-Кр (2%)	6,75	9,83
ППУ-Кр (4%)	5,64	7,49
ППУ-Кр (8%)	11,58	18,06
ППУ-ГЕЦ (2%)	18,90	29,97
ППУ-ГЕЦ (4%)	11,24	16,83
ППУ-ГЕЦ (8%)	14,51	8,02

Результати досліджень показують, що після дії кислого та лужного середовищ зразки ППУ-ПС деградує значно більше, ніж зразок ППУ-матриця. Дія лужного середовища більш виражена для всіх зразків ППУ, за виключенням ППУ-На-Ал (4 %) і ППУ-ГЕЦ (8 %), які в більшій мірі піддаються деградації в кислому середовищі. Причому втрата маси зразками не залежить від вмісту ПС в них. Найбільш чутливими до кислотного гідролізу виявились зразки ППУ-На-Ал (4 %) ($\Delta m = 22,52 \%$) і ППУ-ГЕЦ (2 %) ($\Delta m = 18,90 \%$). Лужне середовище найбільший вплив спричиняє на зразки ППУ-ГЕЦ (2 %) ($\Delta m = 29,97 \%$), ППУ-На-Ал (16 %) ($\Delta m = 28,80 \%$) і ППУ-На-Ал (2 %) ($\Delta m = 26,12 \%$).

Зміни в структурі ППУ-ПС внаслідок гідролізу вивчали на прикладі ППУ-Кр. Після проведених випробувань в спектрах ППУ-Кр порівняно з ППУ-матрицею падає інтенсивність смуги вільних ν_{NH} і ν_{OH} ($3440\text{--}3610 \text{ см}^{-1}$). Спостерігається незначне падіння інтенсивності та зміщення в область менших частот суг зв'язаних ν_{NH} (3320 см^{-1}) (рис. 4.9).



Рис. 4.9. Фрагменти ІЧ-спектрів вихідного ППУ-Кр (8 %) (1), після витримки його в 0,1 н розчинах НСІ (2) та КОН (3).

Після дії кислого середовища відбувається незначне, а після лужного – значніше падіння інтенсивностей смуг амід І ($\nu = 1735 \text{ см}^{-1}$), амід ІІ ($\nu = 1654 \text{ см}^{-1}$) та δ_{NH} ($\nu = 1539 \text{ см}^{-1}$). Зниження інтенсивності даних смуг поглинання вказують на зменшення кількості уретанових зв'язків під дією як кислого, так і лужного середовища. Зміна профілю смуг після дії зовнішніх факторів

спостерігається і в області $\nu_{\text{C-OH}}$ і $\nu_{\text{C-O-C}}$. Так, після дії кислого середовища зменшується інтенсивність смуг при $\nu = 1080 \text{ cm}^{-1}$, 1130 cm^{-1} і 1184 cm^{-1} . Після дії лужного середовища інтенсивність даних смуг зменшується ще значніше.

На основі викладеного можна зробити висновок, що введення ПС ініціює процес фрагментації та прискорює деградацію під дією агресивних умов навколишнього середовища.

Як показують результати досліджень (табл. 4.5), зразки, що містять у своєму складі РО виявили підвищену здатність до гідролізу як в кислому, так і в лужному середовищах. Причому при збільшенні концентрації РО зростає втрата маси після випробувань. Це пояснюється збільшенням кількості естерних груп, які (як показали наші попередні дослідження) є найбільш гідролітично нестійкими. Введення в ППУ додаткового ПС ще більше підвищує чутливість зразків до дії як кислого, так і лужного середовища.

Таблиця 4.5

Втрата маси зразками ППУ-РО та ППУ-РО-ПС після гідролізу

Зразок ППУ	Втрата маси після гідролізу, %	
	0,1 н розчин НСІ	0,1 н розчин КОН
ППУ-матриця	2,34	8,49
ППУ-КО (24 %)	15,01	18,08
ППУ-КО (30 %)	16,35	19,31
ППУ-КО (45 %)	17,56	20,90
ППУ-КО (45 %)-ГЕЦ (2%)	20,02	31,28
ППУ-КО (45 %)-ГЕЦ (4 %)	19,01	30,83
ППУ-СО (24 %)	13,76	18,30
ППУ-СО (24 %)-ГЕЦ (2 %)	18,56	29,49
ППУ-СО (24 %)-ГЕЦ (4 %)	18,21	29,05
ППУ-ЛО (24 %)	13,24	18,84
ППУ-ПО (24 %)	14,00	17,94

На основі викладеного можна зробити висновок, що введення природних сполук ініціює процес фрагментації та прискорює деградацію під дією агресивних умов навколишнього середовища.

4.2.3. Вплив інкубування в ґрунт на пінополіуретани з фрагментами природних сполук в основному ланцюзі. Після закінчення строку експлуатації відпрацьовані ПМ потрапляють переважно на звалища, де одним зі способів утилізації полімерних відходів є захоронення в ґрунт. Завдяки наявності в ґрунті різноманітних МО-деструкторів: бактерій, актиноміцетів, водоростей і, особливо, грибів, відбуваються процеси фрагментації та мінералізації полімерів, підтримується постійний рівень кислотності та мінеральних речовин [9].

Тому нами було вивчено процес деградації синтезованих ППУ у відповідності з методикою, що дозволяє моделювати процеси, які відбуваються в природних умовах. Досліджувані зразки інкубували в контейнери з ґрунтом (рН = 7.3; відносна вологість 60 %, Т = 12–25 °С) на термін від 1 до 12 місяців. Визначення мікрофлори ґрунту показало наявність грибів родів *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Penicillium*. Використаний ґрунт мав середню біологічну активність, втрата маси лляним полотном (целюлоза) після 30-добової витримки в ньому склала 34,6 %.

Оцінювання результатів деградації в ґрунті проводили візуальне спостереження зміни цілісності і фотофіксацію зразків ППУ після досліду, розрахунок втрати маси зразків гравіметричним методом через певні проміжки часу в ході експерименту, зміни в структурі методами ІЧ-спектроскопії та ПМС.

Результати досліджень деградації зразків ППУ-ДС у ґрунті показали (табл. 4.6), що вже через місяць інкубації втрата маси зразками ППУ-ДС перевищує фактичний вміст ДС в ППУ, а через 12 місяців досягає 39,58 - 53,31 %, що в 16-21 раз перевищує втрату маси зразком ППУ-матриця.

Наведені факти підтверджують здатність ППУ-ДС до деградації в умовах довкілля, ключем до якої є наявність у їх складі природного компонента. Зниження рівня рН ґрунту після проведення досліду є наслідком присутності у ньому органічних кислот – продуктів життєдіяльності МО, що використовують інкубовані зразки як джерело живлення.

Оцінка результатів деградації ППУ-ДС в ґрунті

Зразок ППУ	Втрата маси після витримки в ґрунті, % / рН ґрунту після дослідів *				
	1 міс. інкубації	3 міс. інкубації	6 міс. інкубації	9 міс. інкубації	12 міс. інкубації
ППУ-матриця	2,13 / 7,17	2,15 / 7,17	2,15 / 7,15	2,42 / 7,14	2,49 / 7,14
ППУ-Лз (28,6 %)	29,20 / 7,11	32,11 / 7,10	37,32 / 7,08	38,36 / 7,06	39,58 / 7,03
ППУ-Мз (28,6 %)	37,40 / 7,10	39,00 / 7,05	46,13 / 7,03	50,21 / 7,00	53,31 / 6,95
ППУ-Сз (28,6 %)	36,27 / 7,09	41,66 / 7,06	42,37 / 7,02	45,82 / 6,99	47,25 / 6,95

* - рН ґрунту до випробування складає 7,17

Глиbokі зміни внаслідок інкубування в ґрунт в зразках ППУ-ДС підтверджуються результатами ІЧ-спектроскопії (рис. 4.10).

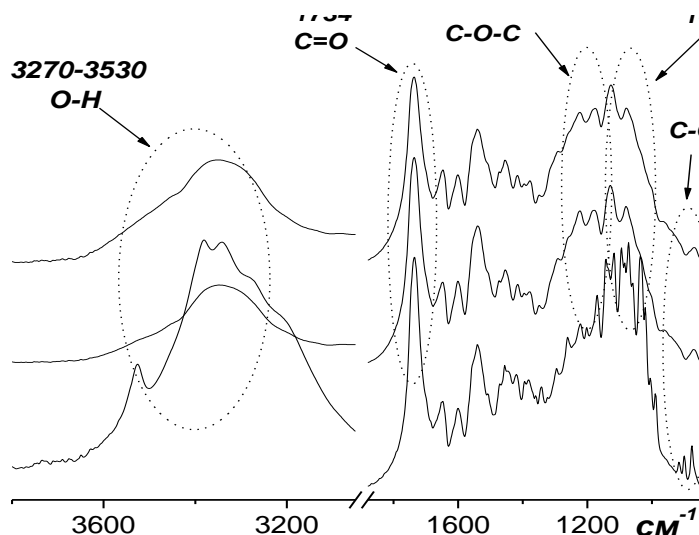


Рис. 4.10. Фрагменти ІЧ-спектрів вихідного ППУ-Лз (28,6 %) (1), після інкубування в ґрунт протягом 6 міс. (2) та 12 міс. (3).

В першу чергу звертає на себе увагу зменшення інтенсивності смуги поглинання β-глікозидного зв'язку Лз з максимумом 875 см^{-1} в спектрах зразків після інкубування в ґрунт порівняно з вихідним зразком. Зменшення

в зразках ППУ кількості як фізично, так і хімічно зв'язаної Лз викликає перерозподіл в області поглинання груп С-ОН: зникають смуги поглинання з максимумами 1115 та 1170 см^{-1} , зменшується інтенсивність смуги 1142 см^{-1} .

Про значні деструктивні зміни в зразках свідчать зменшення інтенсивностей поглинання зв'язку С=О уретанової групи 1734 см^{-1} та зв'язків С-О-С в області 1110-1170 см^{-1} .

На рис. 4.11 показано фотознімки зразків пін після проведення досліду, візуальна оцінка яких свідчить про достатньо високий ступінь їхнього враження клітинами МО.

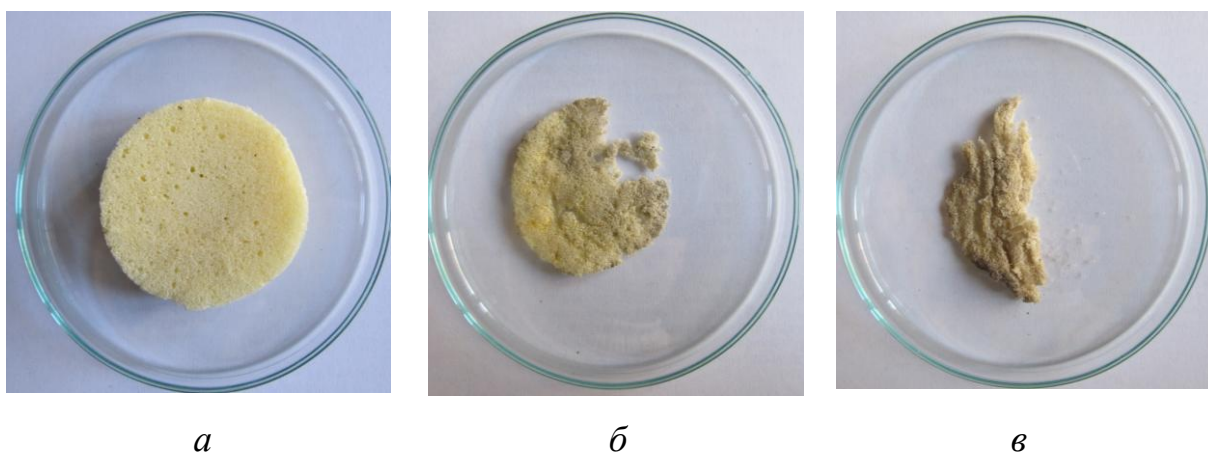


Рис. 4.11. Фотознімки вихідного ППУ-Кр (8 %) (а) і після його інкубування в ґрунт протягом 6 міс. (б) та 12 міс. (в).

Здатність ППУ-ПС до деструкції в умовах довкілля підтверджується достатньо високими показниками втрати маси при інкубуванні у ґрунт і зниженням рівня рН ґрунту після проведення досліду (табл. 4.7).

Аналіз отриманих результатів показує, що вже через 30 діб інкубації в ґрунт втрата маси зразками, модифікованими ПС, перевищила фактичний вміст ПС в ППУ. Втрата маси зразком ППУ-матриця навіть після 360-добової інкубації незначна і складає 2,49 %. Не відмічається залежності між вмістом ПС та здатністю до деградації. Найбільше піддаються деградації в умовах ґрунту зразки ППУ-Кр (2 %) та ППУ-На-Ал (2%), втрата маси якими після 12 місяців інкубації склала 40,11 % і 26,38 % відповідно. Загалом, здатність до деградації вища у зразків на основі Кр, що можна пояснити кращою

доступністю його О-глікозидних зв'язків для ферментативного розщеплення МО, порівняно з іншими використаними ПС.

Таблиця 4.7

Оцінка результатів деградації ППУ-ПС в ґрунті

Зразок ППУ	Втрата маси після витримки в ґрунті, % / рН ґрунту після дослідів *				
	1 міс. інкубації	3 міс. інкубації	6 міс. інкубації	9 міс. інкубації	12 міс. інкубації
ППУ-матриця	2,13 / 7,17	2,15 / 7,17	2,15 / 7,15	2,42 / 7,14	2,49 / 7,14
ППУ-На-Ал (2%)	8,93 / 7,13	16,40 / 7,08	26,38 / 7,03	32,87 / 7,03	33,86 / 7,01
ППУ-На-Ал (4%)	4,07 / 7,14	7,82 / 7,11	13,87 / 7,09	14,14 / 7,07	17,09 / 7,06
ППУ-На-Ал (8%)	5,21 / 7,14	11,09 / 7,11	13,91 / 7,08	15,26 / 7,07	16,03 / 7,07
ППУ-На-Ал (16%)	13,90 / 7,13	18,70 / 7,09	25,77 / 7,06	27,72 / 7,04	28,95 / 7,04
ППУ-На-КМЦ (1%)	10,17 / 7,14	10,60 / 7,11	13,80 / 7,07	21,92 / 7,06	22,64 / 7,05
ППУ-На-КМЦ (2%)	8,64 / 7,13	10,21 / 7,10	13,54 / 7,08	19,29 / 7,05	20,55 / 7,04
ППУ-На-КМЦ (4%)	5,87 / 7,15	8,00 / 7,10	12,27 / 7,08	14,47 / 7,07	19,63 / 7,05
ППУ-На-КМЦ (8%)	9,39 / 7,13	13,80 / 7,10	14,66 / 7,07	16,83 / 7,05	21,64 / 7,04
ППУ-Кр (2%)	23,45 / 7,10	31,24 / 7,06	40,11 / 7,00	45,81 / 6,99	47,60 / 6,96
ППУ-Кр (4%)	11,43 / 7,11	18,42 / 7,07	24,36 / 7,04	24,69 / 7,01	28,63 / 7,00
ППУ-Кр (8%)	14,54 / 7,11	19,81 / 7,07	18,58 / 7,03	28,36 / 7,02	33,91 / 7,01
ППУ-ГЕЦ (2%)	11,45 / 7,12	12,95 / 7,09	16,77 / 7,06	23,83 / 7,02	28,17 / 7,01
ППУ-ГЕЦ (4%)	14,64 / 7,12	16,02 / 7,10	16,66 / 7,07	17,02 / 7,05	18,58 / 7,03
ППУ-ГЕЦ (8%)	16,70 / 7,11	19,29 / 7,07	20,15 / 7,05	21,86 / 7,03	24,72 / 7,02

* - рН ґрунту до випробування складає 7,17

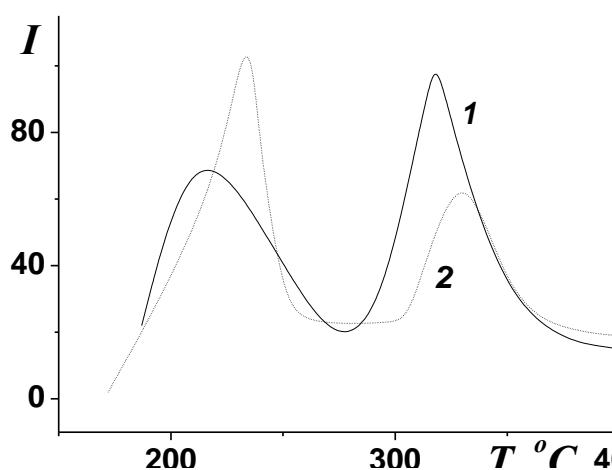


Рис. 4.12. Температурна залежність інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції ППУ-матриця: 1 – вихідний зразок, 2 – зразок після інкубування в ґрунт (12 міс).

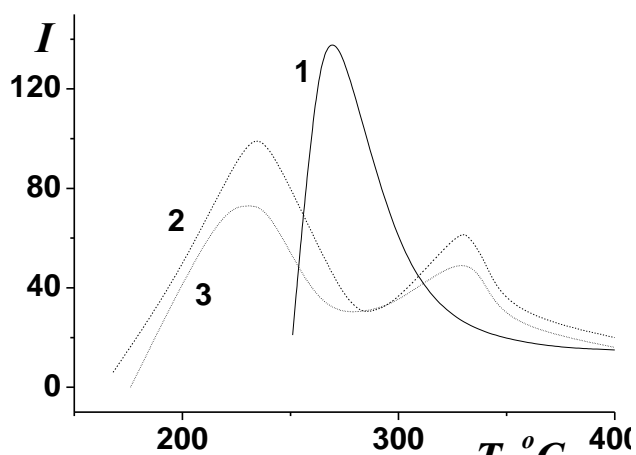


Рис. 4.13. Температурна залежність інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції: 1 – Кр, 2 – ППУ-Кр (8 %) вихідний, 3 – ППУ-Кр (8 %) після інкубування в ґрунт (12 міс).

Результати ПМС зразків ППУ-ПС до та після інкубування у ґрунт упродовж 12 місяців вказують на глибокі хімічні перетворення, що відбуваються як у гнучкому, так і в жорсткому блоках.

Інкубування в ґрунті протягом 12 місяців зразка ППУ-матриця не змінила двостадійного характеру його термічного розкладання (рис. 4.12). Спостерігаються ті ж два максимуми на температурних залежностях загального йонного струму виділення летких продуктів термодеструкції. Але при цьому температурні максимуми розкладання зсуваються в область більш високих температур: на 27°C на першій стадії і на 10°C – на другій.

Це може бути наслідком протікання у процесі експонування у ґрунті реакцій, що приводять до «зшивання» макромолекул ППУ. Також змінилась інтенсивність загального йонного струму: на першій стадії вона збільшилась, а на другій зменшилась. Це свідчить про те, що фрагментації при

експонуванні у ґрунті у більшому ступені піддається гнучкий блок ППУ.

Інкубування в ґрунт зразка ППУ-Кр приводить до зменшення температури максимуму розкладання на 10°C у порівнянні з його вихідним зразком як для першої, так і для другої стадії процесу (рис. 4.13).

Порівняльний аналіз складу летких продуктів термодеструкції ППУ-Кр до і після витримки в ґрунті (табл. 4.8) показує, що деградація у більшому ступені зачіпає гнучкий блок і у меншій мірі жорсткий.

Таблиця 4.8

Ймовірні структури йонних фрагментів та питома інтенсивність їх виділення в мас-спектрах термодеструкції Кр, ППУ-Кр (8 %) до і після інкубування у ґрунт (12 міс)

m/z	Йонний фрагмент	Інтенсивність (I), умов. од.				
		Кр 270°C (63 піка)	ППУ-Кр (8 %) до випробування		ППУ-Кр (8 %) після випробування	
			240°C (87 піків)	340°C (52 піка)	230°C (55 піків)	330°C (36 піків)
17	ОН	212	-	-	-	-
18	H ₂ O	1000	340	691	265	579
28	CO, C ₂ H ₄	-	-	-	-	420
29	C ₂ H ₅ , CHO	227	-	-	-	-
31	CH ₃ O, CH ₂ OH	299	-	-	-	-
41	C ₃ H ₅ , C ₂ H ₂ NH	-	-	493	-	322
43	C ₂ H ₅ N, C ₃ H ₇	310	-	723	-	467
44	CO ₂ , CH ₃ CHO, CH ₂ CHOH	304	-	755	-	620
45	CH ₃ CHOH, CH ₂ CH ₂ OH, CH ₂ OCH ₃ , CO ₂ H	-	338	1000	392	1000
55	C ₄ H ₇	-	-	564	-	400
59	CH ₃ OCO, CH ₃ OCHCH ₃ , (CH ₃) ₂ COH, CH ₂ OC ₂ H ₅	-	-	452	-	260
60	OCHCH ₂ OH	282	-	-	-	-
121	NH-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NH ₂	-	249	-	198	-
122	NH ₂ -[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NH ₂	-	263	-	205	-
147	NH-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	-	571	-	574	-
148	NH ₂ -[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	-	1000	-	1000	-
174	OCN-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	-	573	-	585	-

На другій стадії процесу в значній кількості з'являється продукт з $m/z = 28$. Після експонування в ґрунті значно зменшується питома інтенсивність виділення продуктів з $m/z = 18, 43, 44$, характерних для процесу термодеструкції нативного Кр, що також може служити підтвердженням хімічної взаємодії Кр з діізоціанатом. Також значно зменшується (\sim в 1,5 рази) загальне число йонних фрагментів. Втрата маси зразком ППУ-Кр (8 %) вже після 1 місяця експонування у ґрунті складає 14,54 %, що значно перевищує фактичний вміст Кр у зразку і до 12 місяців досягає 33,91 %. Таким чином, введення Кр ініціює деградацію ППУ.

Після інкубування зразка ППУ-Na-Ал у ґрунт протягом 12 місяців втрата його маси склала 16,03 %. Температура розкладання на першій стадії не змінюється, на другій стадії підвищується на 40°C (рис. 4.14), тобто відмічається ефект, зворотній для систем ППУ-Кр.

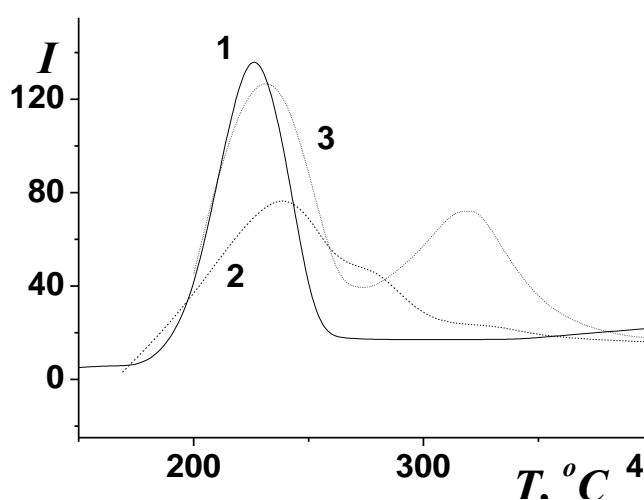


Рис. 4.14. Температурна залежність інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції: 1 – Na-Ал; 2 – ППУ-Na-Ал (8 %) вихідний, 3 – ППУ-Na-Ал (8 %) після інкубування у ґрунт (12 міс).

Порівняльний аналіз складу летких продуктів термодеструкції ППУ-Na-Ал до і після витримки у ґрунті (табл. 4.9) показує, що на першій стадії в більшій кількості з'являється леткий продукт з $m/z = 121$, в 1,7 раза збільшується питома інтенсивність виділення продукту з $m/z = 174$. Також збільшується інтенсивність загального йонного струму на обох стадіях розкладання, що може свідчити про більшу фрагментацію макромолекул

полімеру внаслідок інкубування зразків у ґрунт. В 2 раза зменшується питома інтенсивність виділення продукту з $m/z = 18$. На другій стадії процесу зникає

продукт з $m/z = 59$. Таким чином, введення Na-Ал викликає глибокі зміни як в гнучкому, так і в жорсткому блоках та ініціює деградацію зразка в цілому.

Таблиця 4.9

Ймовірні структури йонних фрагментів і питома інтенсивність їх виділення в мас-спектрах термодеструкції Na-Ал, ППУ-Na-Ал (8 %) до і після інкубування у ґрунт (12 міс)

m/z	Йонний фрагмент	Інтенсивність (I), умовл. од.				
		Na-Ал 226^0C (32 піка)	ППУ-Na-Ал (8%) до випробування		ППУ-Na-Ал (8%) після випробування	
			240^0C (67 піків)	280^0C (33 піка)	240^0C (63 піка)	320^0C (34 піка)
16	O	95	-	-	-	-
17	OH	226	-	-	-	-
18	H ₂ O	839	384	434	192	227
27	C ₂ H ₃	-	-	155	-	187
28	CO, C ₂ H ₄	405	168	132+75	186	179+65
43	C ₂ H ₅ N, C ₃ H ₇	179	-	137+12	-	230
44	CO ₂ , CH ₃ CHO, CH ₂ CHOH	1000	-	393	-	314
45	CH ₃ CHOH, CH ₂ CH ₂ OH, CH ₂ OCH ₃ , CO ₂ H	77	330	1000	249	1000
55	C ₄ H ₇	-	-	199	-	249
59	CH ₃ OCO, CH ₃ OCHCH ₃ , (CH ₃) ₂ COH, CH ₂ OC ₂ H ₅	-	-	657	-	-
75	CH(OCH ₃) ₂	-	-	233	-	191
121	NH-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NH ₂	-	-	-	233	-
122	NH ₂ -[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NH ₂	-	150	-	246	-
147	NH-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	-	511	-	569	-
148	NH ₂ -[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	-	1000	-	1000	-
174	OCN-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	-	383	-	645	-

Після інкубування у ґрунт втрата маси зразком ППУ-Na-КМЦ склала 21,64 %, а дані методу ПМС вказують на глибокі хімічні перетворення у зразку внаслідок випробувань. Крива температурної залежності інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції зразка ППУ-Na-КМЦ після інкубування у ґрунт має характерний для ППУ вигляд: є два

максимуми розкладання при 220°C і 335°C (рис. 4.15). Слід відмітити відсутність на ньому максимуму при 280°C, який був характерний для розкладання вихідного зразка ППУ-Na-КМЦ, та зменшення температури деструкції гнучкого на 5°C.

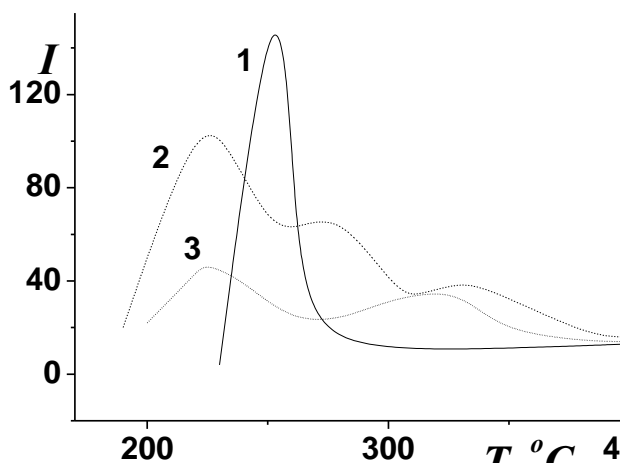


Рис. 4.15 Температурна залежність

інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції: 1 – Na-КМЦ; 2 – ППУ-Na-КМЦ (8 %) вихідний, 3 – ППУ-Na-КМЦ (8 %) після інкубування у ґрунт (12 міс).

У порівнянні з вихідним зразком інтенсивність загального йонного струму на першій стадії розкладання зменшується в 2 рази, що свідчить про значні хімічні зміни, які відбулись в структурі жорсткого блоку внаслідок інкубування зразка в ґрунт.

Аналіз складу та інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції зразка ППУ-Na-КМЦ після інкубування у ґрунт показав, що питома інтенсивність виділення деяких йонних фрагментів змінилася

(табл. 4.10). На першій стадії розкладання питома інтенсивність виділення леткого з $m/z = 174$ збільшилася у 1,7 раза, з $m/z = 45$ в 1,6 раза, з $m/z = 18$ в 2,5 рази, з'явився леткий з $m/z = 122$, що пов'язано зі збільшенням ступеню фрагментації макромолекул полімеру внаслідок інкубування його в ґрунт. Відмічається відсутність йонних фрагментів з $m/z = 27, 55, 75$, характерних для вихідного зразка ППУ-Na-КМЦ. Таким чином, можна говорити про ініціюючу роль Na-КМЦ в процесі фрагментації ППУ-Na-КМЦ при інкубуванні його у ґрунт.

Таблиця 4.10

Ймовірні структури йонних фрагментів і питома інтенсивність їх виділення в мас-спектрах термодеструкції Na-КМЦ, ППУ-Na-КМЦ (8 %) до і після інкубування у ґрунт (12 міс)

m/z	Йонний фрагмент	Інтенсивність (I), умов. од.					
		Na-КМЦ 253°C (35 піків)	ППУ-Na-КМЦ (8 %) до випробування			ППУ-Na-КМЦ (8 %) після випробування	
			220°C (66 піків)	280°C (35 піків)	340°C (24 піка)	220°C (38 піків)	335°C (22 піка)
17	ОН	226	-	-	-	-	-
18	H ₂ O	1000	199	198	970	498	1000
27	C ₂ H ₃	-	-	169	-	-	-
28	CO, C ₂ H ₄	404	150	144+72	197+138	171	173+201
29	C ₂ H ₅ , CHO	-	-	-	192+169	-	284+170
31	CH ₃ O, CH ₂ OH	89	-	-	-	-	-
41	C ₃ H ₅ , C ₂ H ₂ NH	-	-	-	471	-	438
43	C ₂ H ₅ N, C ₃ H ₇	217	-	-	1000	-	722
44	CO ₂ , CH ₃ CHO, CH ₂ CHOH	881	168	374	521	144+27	435+111
45	CH ₃ CHOH, CH ₂ CH ₂ OH, CH ₂ OCH ₃ , CO ₂ H	80	259	1000	467	419	670
55	C ₄ H ₇	-	-	219	-	-	-
59	CH ₃ OCO, CH ₃ OCHCH ₃ , (CH ₃) ₂ COH, CH ₂ OC ₂ H ₅	-	-	-	515	-	431
75	CH(OCH ₃) ₂	-	-	210	-	-	-
122	NH ₂ -[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NH ₂	-	-	-	-	154	-
147	NH-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	-	546	-	-	548	-
148	NH ₂ -[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	-	1000	-	-	1000	-
174	OCN-[C ₆ H ₃ (CH ₃)]-NCO	-	346	-	-	603	-

Результати втрати маси знаходять відображення в значних змінах ІЧ-спектрів зразків ППУ-ПС після інкубування їх в ґрунт (рис 4.16). Після проведених випробувань падає інтенсивність смуги вільних ν_{NH} і ν_{OH} (3470-3580 cm^{-1}), спостерігається незначне падіння інтенсивності та зміщення в область менших частот смуг зв'язаних ν_{NH} (3320 cm^{-1}), що пов'язано в першу чергу зі зменшенням кількості Кр у зразку. Причому зі збільшенням терміну

інкубування зміни мають більш виражений характер.

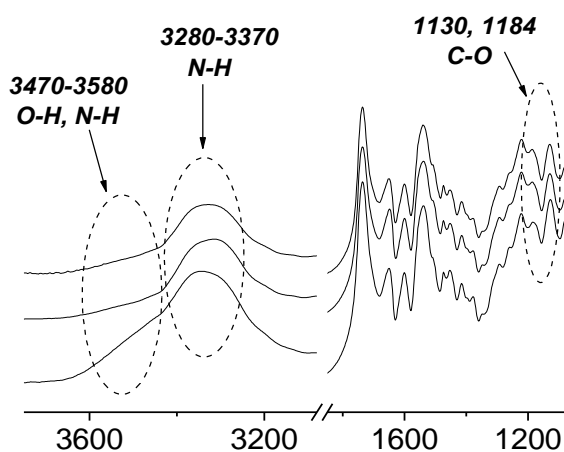


Рис. 4.16. Фрагменти ІЧ-спектрів вихідного ППУ-Кр (8 %) (1), після інкубування в ґрунт протягом 6 міс. (2) та 12 міс. (3).

Інкубування в ґрунт викликає зменшення кількості уретанових зв'язків, на що вказує падіння інтенсивностей смуг амід I ($\nu = 1735 \text{ cm}^{-1}$) та δ_{NH} ($\nu = 1539 \text{ cm}^{-1}$). Зміна профілю смуг після дії зовнішніх факторів спостерігається і в області $\nu_{\text{C-OH}}$ і $\nu_{\text{C-O-C}}$. Так, після дії кислого середовища зменшується інтенсивність смуг при $\nu = 1080 \text{ cm}^{-1}$, 1130 cm^{-1} і 1184 cm^{-1} . Зі збільшенням

терміну інкубування зміни також мають більш виражений характер.

На основі даних втрати маси, одержаних методами ПМС та ІЧ-спектроскопії результатів можна зробити висновок, що введення ПС в ППУ в вигляді водних гелів приводить до появи нової структурної організації, що відрізняється від структури вихідного ППУ, внаслідок появи хімічного зв'язку між ПС і діізоціанатом. Результати досліджень вказують на глибокі хімічні перетворення, що відбуваються в ППУ-ПС, після інкубування у ґрунт, на відміну від ППУ-матриці. Наявність в ППУ хімічно зв'язаних ПС ініціює процеси фрагментації при інкубуванні у ґрунт, що приводить до збільшення швидкості деградації.

Розглянемо вплив РО на здатність ППУ-РО до деградації в ґрунті. Результати досліджень свідчать, що введення РО в структуру макроланцюга приводить до збільшення швидкості деградації (табл. 4.11). Це твердження узгоджується з результатами досліджень на модельних полімерних системах: збільшення кількості естерних груп пришвидшує деградацію в ґрунті.

Оцінка результатів деградації ППУ-РО та ППУ-РО-ПС в ґрунті

Зразок ППУ	Втрата маси після інкубування, %		Зміна рН ґрунту *	
	1 міс	3 міс	1 міс	3 міс
ППУ-матриця	2,13	2,15	7,17	7,17
ППУ-КО (24 %)	5,38	7,74	7,15	7,13
ППУ-КО (30 %)	7,84	10,05	7,15	7,11
ППУ-КО (45 %)	9,58	12,69	7,14	7,11
ППУ-КО (45 %)-ГЕЦ (2 %)	19,93	24,44	7,10	7,06
ППУ-КО (45 %)-ГЕЦ (4 %)	22,49	26,74	7,11	7,06
ППУ-СО (24 %)	6,42	8,37	7,15	7,12
ППУ-СО (24 %)-ГЕЦ (2 %)	19,99	24,98	7,11	7,06
ППУ-СО (24 %)-ГЕЦ (4 %)	23,03	27,20	7,11	7,05
ППУ-ЛО (24 %)	6,96	8,01	7,14	7,12
ППУ-ПО (24 %)	7,02	8,48	7,14	7,12

Додатково введений ГЕЦ виконує роль ініціатора процесу деградації, що підтверджується даними втрати маси та зменшення рН ґрунту: при введенні ГЕЦ різко збільшується втрата маси зразками та вже після 1 міс. інкубації вона складає 20-23 %. Збільшення концентрації природних сполук очікувано збільшує показники втрати маси та зменшення рН ґрунту.

Отже, можна зробити висновок, що здатність до деградації в умовах довкілля отриманих ППУ визначаються будовою та вмістом природного компонента. Зокрема, для систем ППУ-ПС доведено наявність між компонентами як водневого, так і ковалентного зв'язку. Це забезпечує протікання деструктивних процесів для всієї системи в цілому, на відміну від базового ППУ: показано, що втрата маси усіма отриманими зразками при їх витримці у ґрунті упродовж 12 місяців в 1,5–20 разів перевищує фактичний вміст природних компонентів. Зразки з найбільшим вмістом природних компонентів (ППУ-РО-ПС) демонструють підвищені міцнісні показники та втрати маси при інкубуванні в ґрунт, що вказує на можливість створення матеріалів з підвищеною здатністю до деградації в умовах довкілля без зниження експлуатаційних характеристик.

ВИСНОВКИ

В дисертації вперше представлено комплексне розв'язання актуальної наукової задачі – створення нових полімерних піноматеріалів на основі ППУ і сполук природного походження, здатних деградувати в умовах довкілля; встановлено закономірності зміни їх структури і властивостей залежно від складу та будови природного компонента. Вперше проведено комплексні дослідження взаємозв'язку “структура–властивості–здатність до деградації в умовах довкілля”. Отримані в роботі результати дозволяють зробити такі основні висновки:

1. Вперше розроблено способи синтезу здатних до деградації в умовах довкілля функціональних еластичних ППУ на основі природних сполук (ДС, ПС, РО та їх похідних), введених в складі ІФП та/або в поліольний компонент.

2. На модельних мономерних системах на прикладі взаємодії Гл, Сз, Лз з ФІЦ доведено, що як первинні, так і вторинні гідроксили вуглеводів беруть участь в реакціях уретаноутворення, що приводить до утворення розгалужень та поперечних зшивань макроланцюга за умов використання діізоціанату.

3. Доведено наявність ковалентного зв'язку між природним та синтетичним компонентами в системах ППУ-ПС методом ПМС, а саме поява нових йонних фрагментів та відсутність на кривих термодеструкції ППУ-ПС піків розкладання нативних ПС, що приводить до утворення зшитої системи та є одним із вирішальних факторів у формуванні стабільної комірчастої структури ППУ-ПС. Зокрема, використання триацетату целюлози, який не містить реакційноздатних гідроксильних груп, не забезпечує отримання стабільної піни.

4. На модельних полімерних системах показано, що деградації під впливом факторів навколишнього середовища більшою мірою піддаються естерні групи, ніж етерні, а деградація вуглеводвмісних полімерів

відбувається по О-глікозидному зв'язку.

5. Дослідження деградації нових ППУ під дією кислотного та лужного гідролізу й інкубування в ґрунт показали, що втрата маси зразками ППУ-ДС зростає в ряді $Lz < Cz < Mz$ і складає 40-53 % при вмісті ДС 28,6 %, а зразками ППУ-ПС в ряді $Na-Al < Na-KMЦ < ГЕЦ < Kp$ і складає 17-47 % при вмісті ПС 1-16 %, що суттєво перевищує вміст вуглеводу в ППУ. Втрата маси ППУ-матриці, яка не містить природних сполук, за тих же умов складає 2-2,5 %. Втрата маси зразками ППУ-РО на порядок перевищує таку для матриці і не залежить від типу олії та зростає при збільшенні вмісту олії, а також при додатковому введенні ПС.

6. Показано, що варіювання природи рослинного компоненту надає можливість регулювати морфологічні характеристики комірок, а отже і властивості нових ППУ: введення ПС збільшує еквівалентний діаметр комірок на 4-45 % та проявляється у зростанні швидкості деградації, введення РО збільшує еквівалентний діаметр комірок на 10-100 % та проявляється у зростанні міцнісних показників ($\sigma=302-354$ кПа), що перевищує відповідні показники для базового ППУ ($\sigma=183$ кПа).

7. Показано, що розроблені принципи створення ППУ з використанням природних сполук дають можливість отримати ППУ-матеріали без зниження їх експлуатаційних характеристик та з регульованим ступенем деградації в умовах довкілля по закінченню терміну використання. Доведено, що введення природних сполук в макроланцюг полімерів приводить до ініціювання процесу деградації матеріалів і дозволяє ефективно регулювати цей процес.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Anastas P. Green Chemistry: Theory and Practice / P. Anastas, J. Warner. – London: Oxford University, 1998. – 144 p.
2. Иванова Т. Принципы утилизации полимерных изделий / Т. Иванова, А. Пешехонова, О. Леганькова // Вторичные ресурсы. – 2003. – № 4 – С.48-53.
3. Hofer R. Green Chemistry and Green Polymer Chemistry / R. Hofer, M. Selig // Polymer Science: A Comprehensive Reference. – 2012. – Vol. 10. – P. 5-14.
4. Вольфсон В. А. Вторичная переработка полимеров / Владимир Александрович Вольфсон // Высокомолекулярные соединения. – 2000. – Т. 42, № 11. – С. 2000–2014.
5. Hourston D.J. Degradation of Plastics and Polymers / D.J. Hourston // Shreir's Corrosion. – 2010. – Vol. 3. – P. 2369-2386.
6. Савельев Ю. В. Биостойкость линейных полиуретанов / Ю. В. Савельев, А. П. Греков, Э. З. Коваль [и др.] // Український хімічний журнал. – 1997. – Т. 63, № 3–4. – С. 60–65.
7. Лосев И. П. Химия синтетических полимеров / Иван Платонович Лосев. – М.: Химия. – 1960 – 577 с.
8. Брусницына М.А. Отравления цианидами при токсико-дымовых поражениях людей на пожарах / Марина Анатольевна Брусницына // Український медичний часопис. – 2002. – Т. 9-10, №5. – С.32-38.
9. Shah A. A. Biological degradation of plastics: a comprehensive review / A. A. Shah, F. Hasan, A. Nameed [et al.] // Biotechnology Advances. – 2008. – № 26. – P. 246–265.
10. Каргин В. А. Деструкция полимеров / В. А. Каргин, В. А. Кабанов // Энциклопедия полимеров. – М.: Советская энциклопедия, 1972. – Т. 1. – С. 685–688.
11. Бухкало С.И. Анализ возможностей экономической оценки

комплексной утилизации отходов полимеров / С.И. Бухкало, Р.Ф. Смоловик, О.И. Ольховская // Вестник НТУ «ХПИ». – 2011. – № 21. – С. 140 – 146.

12. Pinkowska H. Zielona chemia polimerów/ H. Pinkowska // Polimery. – 2006. – Vol. 51, № 11-12. - P. 836-842.

13. Lugauskas A. Micromycetes as deterioration agents of polymeric materials / A. Lugauskas, L. Levinskaitė, D. Peciulytė // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2003. – Vol. 52, № 1. – P.233 – 242.

14. Ojeda T. F.M Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes / Ojeda T. F.M., Dalmolin E., Forte M. M.C. [et al.] // Polymer Degradation and Stability. – 2009. – Vol. 94, № 6. – P. 965–970.

15. Vogt N.B. Oxo-biodegradable polyolefins show continued and increased thermal oxidative degradation after exposure to light / N.B. Vogt, E.A. Kleppe // Polymer Degradation and Stability. – 2009. – Vol. 94, № 4. – P. 659–663.

16. Yashchuk O. Degradation of polyethylene film samples containing oxo-degradable additives / O. Yashchuk, F.S. Portillo, E.B. Hermida // Procedia Materials Science. – 2012. – Vol. 1. – P. 439-445.

17. Савельев Ю.В. Гібридні полімерні системи поліуре- тан полісахарид / Ю.В. Савельев, В.Я. Веселов, С.А. Сухорукова и др. // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – Т. 25, № 6. – С. 100-103.

18. Witt U. Biodegradation of aliphatic–aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates / U. Witt, T. Einig, M. Yamamoto [et al.] // Chemosphere. – 2001. - Vol. 44, № 2. – P. 289–99.

19. Howard G. Biodegradation of polyurethane: a review / Gary Howard // International Biodeterioration & Biodegradation. – 2002. – № 49. – P. 245–252.

20. Sivan A. New perspectives in plastic biodegradation / Alex Sivan // Current Opinion in Biotechnology. – 2011. – Vol. 22, № 3. – P. 422-426.

21. Робота Л.П. Исследование стойкости к биокоррозии металлосодержащих полиуретанов / Л.П. Робота, Ю.В. Савельев, А.В. Руденко и др. // Полимерный журнал. – 2004. – Т. 26, №4. – С. 267-274.

22. Singh B. Mechanistic implications of plastic degradation / B. Singh, N. Sharma // *Polymer Degradation and Stability*. – 2008. – Vol. 93, № 3. – P. 561–584.
23. Lu D. R. Starch-based completely biodegradable polymer materials / D. R. Lu, C. M. Xiao, S. J. Xu // *Express Polymer Letters*. – 2009. – Vol. 3, № 6. – P. 366–375.
24. Зезин А. Б. Полимеры и окружающая среда / Александр Борисович Зезин // *Соросовский образовательный журнал*. – 1996. – № 2. – С. 57–64.
25. Thakore I. M. Studies on biodegradability, morphology and thermo-mechanical properties of LDPE/modified starch blends / I. M. Thakore, S. Desai, B. D. Sarawade [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2001. – Vol. 37, № 1. – P. 151–160.
26. Rutkowska M. Degradation of polyurethanes in sea water / M. Rutkowska, K. Krasowska, A. Heimowska [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2002. – Vol. 76, № 2. – P. 233–239.
27. Santerre J. P. Understanding the biodegradation of polyurethanes: from classical implants to tissue engineering materials/ J. P. Santerre, K. Woodhouse, G. Laroche [et al.] // *Biomaterials*. – 2005. – Vol. 26, № 35. – P. 7457–7470.
28. Tatai L. Thermoplastic biodegradable polyurethanes. The effect of chain extender structure on properties and in – vitro degradation / L. Tatai, T. G. Moore, R. Adhikari // *Biomaterials*. – 2007. – Vol. 28, № 36. – P. 5407–5417.
29. Satyanarayana K.G. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview / K.G. Satyanarayana, G.G.C. Arizaga, F. Wypych // *Progress in Polymer Science*. – 2009. – Vol. 34, № 9. – P.982–1021.
30. Mueller R.J. Biological degradation of synthetic polyesters—Enzymes as potential catalysts for polyester recycling / Rolf-Joachim Mueller // *Process Biochemistry*. – 2006. – Vol. 41, № 10. – P. 2124–2128.
31. Gu J.-D. Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances / Ji-Dong Gu // *International Biodeterioration & Biodegradation*. – 2003. – Vol. 52, № 2. – P. 69–91.

32. Kaczmarek H. Metody badania biodegradacji materiałów polimerowych / H. Kaczmarek, K. Bajer // *Polimery*. – 2006, Vol. 51, № 10. – P. 716-721.
33. Pat. 4016117 United States of America, C08J 3/20. Biodegradable synthetic resin sheet material containing starch and a fatty material / Griffin G.; патентообладатель Coloroll Limited. – № 353414; Заявл. 25.11.1974; Оpubл. 5.04.1977.
34. Baldev R.K. Low density polyethylene/starch blend films for food packaging applications / R.K. Baldev, U. Sankar // *Advances in Polymer Technology*. – 2004. – Vol. 23, № 1. – P. 32 - 45.
35. Greene J. Biodegradation of Compostable Plastics in Green Yard-Waste Compost Environment / Joseph Greene // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2007. – Vol. 15, № 4. – P. 269-273.
36. Eubeler J. P. Environmental biodegradation of synthetic polymers. I. Test methodologies and procedures / J. P. Eubeler, M. Bernhard, S. Zok [et al.] // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2009. – Vol. 28, № 9. – P. 1058–1072.
37. Пономарев А. Н. Нужны ли России биоразлагаемые полимерные материалы? / А. Н. Пономарев, С. Х. Базаров, И. Н. Гоготов // *Полимерные материалы*. – 2009. – № 10. – С. 40–45.
38. Grima S. Aerobic biodegradation of polymers in solid-state conditions: a review of environmental and physicochemical parameter settings in laboratory simulations / S. Grima, V. Bellon-Maurel, P. Feuilloley [et al.] // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2000. – Vol. 8, № 4. – P. 183-195.
39. Leja K. Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review / K. Leja, G. Lewandowicz // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2010. – Vol. 19, № 2. – P. 255-266.
40. Buchholz K. Industrial carbohydrate biotransformation / K. Buchholz, J. Seibel // *Carbohydrate Research*. – 2008. – № 343. – P. 1966–1979.
41. Raquez J.-M. Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review / J.-M. Raquez, M. Deleglise, M.-F. Lacrampe [et al.] // *Progress in Polymer Science*. – 2010. – Vol. 35, № 4. – P. 487–509.

42. Xu Q. A novel amphotropic polymer based on cellulose nanocrystals grafted with azo polymers / Q. Xu, J. Yi, X. Zhang [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2008. – Vol. 44, № 9. – P. 2830-2837.
43. Margutty S. Physical-chemical characterization of acrylic polymers grafted on cellulose / S. Margutty, S. Vicini, N. Proietti [et al.] // *Polymer*. – 2002. – Vol. 43, № 23. – P. 6183–6194.
44. Rivera-Armenta J. L. New polyurethane foams modified with cellulose derivatives / J. L. Rivera-Armenta, T. Heinze, A. M. Mendoza-Martinez // *European Polymer Journal*. – 2004. – Vol. 40, № 12. – P. 2803–2812.
45. John M. J. Biofibres and biocomposites. Review / M. J. John, S. Thomas // *Carbohydrate Polymers*. – 2008. – Vol. 71, № 2. – P. 343–364.
46. Kiatkamjornwong S. Chemical modification of cassava starch for degradable polyethylene sheets / S. Kiatkamjornwong, P. Thakeow, M. Sonsuk // *Polymer Degradation and Stability*. – 2001. – Vol. 73, № 2. – P. 363-375.
47. Rosa D.S. Thermal properties and enzymatic degradation of blends of poly(ϵ -caprolactone) with starches / D.S. Rosa, D.R. Lopes, M.R. Calil // *Polymer Testing*. – 2005. – Vol. 24, № 6. – P. 756-761.
48. Barikani M. Synthesis and characterization of starch-modified polyurethane / M. Barikani, M. Mohammadi // *Carbohydrate Polymers*. – 2007. – Vol. 68, № 4. – P. 773–780.
49. Cao X. Preparation and properties of plasticized starch modified with poly(ϵ -caprolactone) based waterborne polyurethane / X. Cao, P. R. Chang, M. A. Huneault // *Carbohydrate Polymers*. – 2008. – Vol. 71, № 1. – P. 119–125.
50. Canché-Escamilla G. Mechanical properties and biodegradation of thermoplastic starches obtained from grafted starches with acrylics / G. Canché-Escamilla, M. Canché-Canché, S. Duarte-Aranda [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – Vol. 86, № 4. – P. 1501-1508.
51. Tzankova Dintcheva N. Durability of a starch-based biodegradable polymer / N. Tzankova Dintcheva, F.P. La Mantia // *Polymer Degradation and Stability*. – 2007. – Vol. 92, № 4. – P. 630-634.

52. Lu Y. Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resources / Y. Lu, L. Tighzert, P. Dole [et al.] // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46, № 23. – P. 9863–9870.

53. Cerruti P. Effect of a natural polyphenolic extract on the properties of a biodegradable starch-based polymer / P. Cerruti, G. Santagata, G. Gomez d'Ayala [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2011. – Vol. 96, № 5. – P. 839-846.

54. Schlemmer D. Degradation of different polystyrene/thermoplastic starch blends buried in soil / D. Schlemmer, M. J.A. Sales, I. S. Resck // *Carbohydrate Polymers*. – 2009. – Vol. 75, № 1. – P. 58-62.

55. Costa-Júnior E.S. Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) chemically crosslinked blends for biomedical applications / E.S. Costa-Júnior, E.F. Barbosa-Stancioli, A.A.P. Mansur [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2009. – Vol. 76, № 3. – P. 472-481.

56. Pillai C.K.S. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation / C.K.S. Pillai, Willi Paul, Chandra P. Sharma // *Progress in Polymer Science*. – 2009. – Vol. 34, № 7. – P. 641-678.

57. Silva S. S. Synthesis and characterization of polyurethane-g-chitosan / S. S. Silva, S. M. C. Menezes, R. B. Garcia // *European Polymer Journal*. – 2003. – Vol. 39, № 7. – P. 1515–1519.

58. Peesan M. Preparation and characterization of hexanoyl chitosan/poly lactide blend films / M. Peesan, P. Supaphol, R. Rujiravanit // *Original Carbohydrate Polymers*. – 2005. – Vol. 60, № 3. – P. 343-350.

59. Травинская Т. В. Полиуретан-альгинатные водные смеси и гидрогели на их основе / Т. В. Травинская, К. Пападокостакис, Ю. В. Савельев [и др.] // *Доповіді НАН України*. – 2008. – № 8. – С. 144–148.

60. Travinskaya T. V. Aqueous polyurethane-alginate compositions: peculiarities of behavior and performance / T. V. Travinskaya, Yu. V. Savelyev // *European Polymer Journal*. – 2006. – Vol. 42, № 2. – P. 388 – 394.

61. Davidovich-Pinhas M. Alginate-PEGAc: A new mucoadhesive polymer / M. Davidovich-Pinhas, H. Bianco-Peled // *Acta Biomaterialia*. – 2011. – Vol. 7,

№ 2. – P. 625-633.

62. Vasile C. Novel multi-stimuli responsive sodium alginate-grafted-poly(N-isopropylacrylamide) copolymers: II. Dilute solution properties / C. Vasile, L. E. Nita // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – Vol. 86, № 1. – P. 77-84.

63. Laurienzo P. Synthesis and characterization of a novel alginate-poly(ethylene glycol) graft copolymer / P. Laurienzo, M. Malinconico, A. Motta [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2005. – Vol. 62, № 3. – P. 274–282.

64. Pawar S. N. Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications / S. N. Pawar, K. J. Edgar // *Biomaterials*. – 2012. – Vol. 33, № 11. – P. 3279-3305.

65. Naidu B. Thermal, viscoelastic, solution and membrane properties of sodium alginate/hydroxyethylcellulose blends / B. Naidu, M. Sairam, K. Raju [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2005. – Vol. 61, № 1. – P. 52–60.

66. Choi S.J. A novel polycondensate containing cyclodextrin and lactose: Synthesis, metal-complexing properties, and degradation / S.J. Choi, K.E. Geckeler // *Polymer*. – 2007. – Vol. 48, № 6. – P. 1445-1449.

67. Sedlarik V. Lactose-filled composites of metallocene linear low-density polyethylene and their degradation in the composting environment / V. Sedlarik, N. Saha, P. Saha // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – Vol. 91, № 9. – P. 2039-2045.

68. Povolo S. Polyhydroxyalkanoates production by engineered *Cupriavidus necator* from waste material containing lactose / S. Povolo, P. Toffano, M. Basaglia [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2010. – Vol. 101, № 20. – P. 7902–7907.

69. Shantha K. L. Synthesis, characterisation and evaluation of poly[lactoseacrylate-N-vinyl-2-pyrrolidone] hydrogels for drug delivery / K. L. Shantha, D. R. K. Harding // *European Polymer Journal*. – 2003. – Vol. 39, № 1. – P. 63–68.

70. Ortiz R.A. An effective method to prepare sucrose polymers by Thiol-Ene photopolymerization / R.A. Ortiz, A.E.G. Valdéz, M.G.M. Aguilar [et al.] //

Carbohydrate Polymers. – 2009. – Vol. 78, № 2. – P. 282-286.

71. Barros M. T. Synthesis of hydrophilic and amphiphilic acryl Sucrose Monomers and their copolymerisation with styrene, methylmethacrylate and α - and β -pinenes / M. T. Barros, K. T. Petrova, R. P. Singh // International Journal of Molecular Sciences. – 2010. – № 11. – P. 1792–1807.

72. Ortiz R.A. Preparation of a crosslinked sucrose polymer by thiol–ene photopolymerization using dithiothreitol as comonomer / R.A. Ortiz, A.Y.R. Martinez, A.E.G. Valdez [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2010. – Vol. 82, № 3. – P. 822-828.

73. De Espinosa L.M. Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?! / L.M. De Espinosa, M.A.R. Meier // European Polymer Journal. – 2011. – Vol. 47, № 5. – P. 837-852.

74. Tsujimoto T. Synthesis of high-performance green nanocomposites from renewable natural oils / T. Tsujimoto, H. Uyama, S. Kobayashi // Polymer Degradation and Stability. – 2010. – Vol. 95, № 8. – P. 1399-1405.

75. Mortley A. Synthesis and properties of radiation modified thermally cured castor oil based polyurethanes / A. Mortley, H. W. Bonin, V. T. Bui // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2007. – Vol. 265, № 1. – P. 98–103.

76. Riaz U. Compatibility and biodegradability studies of linseed oil epoxy and PVC blends / U. Riaz, A. Vashist, S. A. Ahmad [et al.] // Biomass and Bioenergy. – 2010. – Vol. 34, № 3. – P. 396-401.

77. Silva R. V. Fracture toughness of natural fiber/castor oil polyurethane composites / R. V. Silva, D. Spinelli, W. W. Bose Filho [et al.] // Composites Science and Technology. – 2006. – Vol. 66, № 10. – P. 1328–1335.

78. López-Cuellar M.R. Production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) with canola oil as carbon source / M.R. López-Cuellar, J. Alba-Flores, J.N. Gracida Rodríguez [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. – 2011. – Vol. 48, № 1. – P. 74-80.

79. Min A. M. Thermal and dynamic mechanical analysis of polyethylene

modified with crude palm oil / A. M. Min, T. G. Chuah, T. R. Chantara // *Materials and Design*. – 2008. – Vol. 29, № 5. – P. 992–999.

80. Mumtaz T. Turning waste to wealth-biodegradable plastics polyhydroxyalkanoates from palm oil mill effluent – a Malaysian perspective / T. Mumtaz, N. A. Yahaya, S. Abd-Aziz [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2010. – Vol. 18, № 14. – P. 1393-1402.

81. Husic S. Thermal and mechanical properties of glass reinforced soy-based polyurethane composites / S. Husic, I. Javni, Z. S. Petrovic // *Composites Science and Technology*. – 2005. – Vol. 65, № 1. – P. 19–25.

82 Su Z. Investigation of the complexation of proteins with neutral water soluble polymers through model analysis method / Z. Su, L. Zhang, J. Zhao [et al.] // *Polymer*. – 2011. – Vol. 52, № 4. – P. 1084–1091.

83. Kosmala J. D. Preparation of interpenetrating networks of gelatin and dextran as degradable biomaterials / J. D. Kosmala, D. B. Henthorn, L. Brannon-Peppas // *Biomaterials*. – 2000. – Vol. 21, № 20. – P. 2019-2023.

84. Lodha P. Thermal and mechanical properties of environment-friendly 'green' plastics from stearic acid modified-soy protein isolate / P. Lodha, A. N. Netravali // *Industrial Crops and Products*. – 2005. – Vol. 21, № 1. – P. 49-64.

85. Carlsen A. Self-assembly of polypeptide-based block copolymer amphiphiles / A. Carlsen, S. Lecommandoux // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2009. – Vol. 14, № 5. – P. 329–339.

86. Krzan A. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics / A. Krzan, S. Hemjinda, S. Miertus [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – Vol. 91, № 12. – P. 2819-2833.

87. Cerrada M. L. Glycopolymers resultant from ethylene-vinyl alcohol copolymers: Degradation and rheological behavior in bulk / M. L. Cerrada, M. Sanchez-Chaves, C. Ruiz [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2008. – Vol. 44, № 7. – P. 2194–2201.

88. Choi S. J. A novel polycondensate containing cyclodextrin and lactose: Synthesis, metal-complexing properties, and degradation / S. J. Choi,

K. E. Geckeler // Polymer. – 2007. – Vol. 48, № 6. – P. 1445–1449.

89. Varma A.J. Synthetic polymers functionalized by carbohydrates: a review / A.J. Varma, J.F. Kennedy, P. Galgali // Carbohydrate Polymers – 2004 – Vol. 56, № 4. – P.429–445.

90. Макаревич А. В. Саморазлагающиеся полимерные упаковочные материалы / А. В. Макаревич, И. Ю. Ухарцева, В. А. Гольдаде [и др.] // Пластические массы. – 1996. – № 1. – С. 24–36.

91. Клинков А. С. Утилизация полимерной тары и упаковки: учебное пособие / Клинков А. С., Беляев П. С., Соколов М. В. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 64 с.

92. Фомин В. А. Биологически разрушаемые полимеры / В. А. Фомин, В. В. Гузеев // Пластические массы. – 2001. – № 2. – С. 42–46.

93. Donnelly M.J. The conversion of polysaccharides into polyurethanes: A review / M.J. Donnelly, J.L. Stanford, R.H. Still // Carbohydrate Polymers. – 1991. - Vol. 14, № 3. – P. 221-240.

94. Crowe L. Lessons from nature: the role of sugars in anhydrobiosis / Louis Crowe // Comparative Biochemistry and Physiology – Part A: Molecular & Integrative Physiology. – 2002. – Vol. 131, № 3. – P. 505–513.

95. Pat. WO/2007/136176 South Korea, A61L 15/10. Polyurethane foam dressing comprising drug-containing layer and method for manufacturing the same / Kim W.I., Kang J.Y.; патентообладатель Wonbiogen Co. – № PCT/KR2007/002078; Заявл. 27.04.2007; Опубл. 29.11.2007.

96. Lichtenthaler F.W. Carbohydrates as green raw materials for the chemical industry / F.W. Lichtenthaler, S. Peters // Comptes Rendus Chimie. – 2004. – Vol. 7, № 2. – P. 65–90.

97. Kloss J.R. Application of the principal component analysis method in the biodegradation polyurethanes evaluation / J.R. Kloss, T.H. Pedrozo, H. Dal Magro Follmann [et al.] // Materials Science and Engineering – 2009. – Vol. 29, № 2. - P. 470-473.

98. Lalwani R. Sorption behavior of biodegradable polyurethanes with

carbohydrate crosslinkers / R. Lalwani, S. Desai // Journal of Applied Polymer. - 2010. – Vol. 115, № 3. - P.1296-1305.

99. Травинская Т.В. Углеводсодержащие иономерные полиуретаны: получение и свойства / Т.В. Травинская, Е.А. Мищук, Л.П. Робота [и др.] // Полімерний журнал. – 2010. – Т. 32, № 4, С. 362 – 366.

100. Мищук Е.А. Новые иономерные полиуретаны на основе природных углеводов, разлагающиеся в условиях окружающей среды / Елена Анатольевна Мищук // Полімерний журнал. – 2010. – Т. 33, № 5, С. 416 – 420.

101. Hatakeyama H. Synthesis and physical properties of polyurethanes from saccharide-based polycaprolactones / H. Hatakeyama, Y. Izuta, K. Kobashigawa [et al.] // Macromolecular Symposia. – 1998. - Vol. 130, № 1. – P. 127–138.

102. Zetterlund P. Thermal and Mechanical Properties of Polyurethanes Derived from Mono- and Disaccharides / P. Zetterlund, S. Hirose, T. Hatakeyama [et al.] // Polymer International. – 1997. - Vol. 42, № 1. – P. 1–8.

103. Garcon R. Synthesis of novel polyurethanes from sugars and 1,6-hexamethylene diisocyanate / R. Garcon, C. Clerk, J. -P. Gesson [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2001. - Vol. 45, № 2. – P. 123-127.

104. Снегирев А. И. Синтез и свойства биодеструктируемых гидроксилсодержащих полиуретанов / А. И. Снегирев, Т. Э. Липатова // Доклады Академии наук Украинской ССР. – 1983. – Сер. Б., № 3. – С. 54–56.

105. Снегирев А. И. Расщепление блоксополиуретана на основе лактозы иммобилизованной на нем β -галактозидазой / А. И. Снегирев, А. С. Шевченко, Л. А. Кузьменко [и др.] // Доклады Академии наук Украинской ССР. – 1988. – Сер. Б., № 1. – С. 82–85.

106. Galgali P. Sugar-linked bidegradable polymers: regio-specific ester bonds of glucose hydroxyls in their reaction with maleic anhydride functionalized polystyrene and elucidation of the polymer structures formed / P. Galgali, M. Agashe, J. Varma // Carbohydrate Polymes. – 2007. – Vol. 67, № 4. – P. 576–585.

107. Рожнова Р.А. Синтез та дослідження структури нового лактозовмісного мономеру 2,4-толуїлен-ді-уретанолактози / Р.А. Рожнова, Л.І. Замуліна, Н.А. Галатенко // Полімерний журнал. – 2004. – Т. 26, № 2. – С. 83-85.

108. Рожнова Р.А. Вивчення впливу хімічної структури сегментованих поліуретанових еластомерів на перебіг процесу біодеструкції / Р.А. Рожнова, Н.А. Галатенко, Л.І. Замуліна [и др.] // Полімерний журнал. – 2006. – Т. 28, № 3. – С. 195-200.

109. Рожнова Р.А. Синтез та дослідження лактозовмісних поліуретанових еластомерів / Р.А. Рожнова, Л.І. Замуліна, Н.А. Галатенко [и др.] // Доп. НАН України. – 2005. - № 11. – С. 182-186.

110. Рожнова Р.А. Вивчення біодеструкції полімерних лікарських форм з іммобілізованими не стероїдними протизапальними препаратами в модельних середовищах / Р.А. Рожнова, Н.А. Галатенко, Л.І. Замуліна [и др.] // Доп. НАН України. – 2006. – № 8. – С. 177-181.

111. Jhurry D. Sucrose-based polymers: Polyurethanes with sucrose in the main chain / D. Jhurry, A. Deffieux // European Polymer Journal. – 1997. - Vol. 33, № 10-12. – P. 1577-1582.

112. Pat. WO/2001/070842 USA, IC⁷ C08G 18/32; 18/36; 18/67; 18/68. Polyurethane foams / Katoot M.W., Katoot F.M.; патентовласник КТ HOLDINGS; PCT/US2001/008888; Заявл. 20.03.2001; Опубл. 27.09.2001.

113. Pat. WO/2007/095713 Australia, IC⁷ C08L 75/04. Composition for preparing a biodegradable polyurethane-based foam and a biodegradable polyurethane foam / Nascimento J.F., Pachekoski W.M., Vicino J.R.; патентовласник Kehl Industria e Comercio Ltda; PCT/BR2007/000049; Опубл. 30.08.2007.

114. Hatakeyama T. Thermal properties of polyurethanes derived from molasses before and after biodegradation / T. Hatakeyama, T. Tokashiki, H. Hatakeyama // Macromolecular Symposia. – 1998. - Vol. 130, № 1. – P. 139–150.

115. Pavier C. Urethanes and polyurethanes from oxypropylated sugar beet

pulp: I. Kinetic study in solution / C. Pavier, A. Gandini // *European Polymer Journal*. – 2000. - Vol. 36, № 8. – P. 1653-1658.

116. EP 1162222, IC⁷ C08G 18/64; 18/66; 18/75. Biodegradable foams based on renewable resources // Kelly P.T., Frisch K.C., Sendjarevic V. – патентовласник Smithers-Oasis Company; Заявл. 18.05.2001; Оpubл. 12.12.2001.

117. Pat. 6555645 USA, IC⁷ C08G 018/75; 528/80; 528/83; 528/84; 536/47; 536/55. Degradable polyurethane resin / Kan I., Hiroaki M., Naoki S. – патентовласник Mitsui Chemicals, Inc. - Заявл. 09.05.2001; Оpubл. 29.04.2003.

118. Yeqiu L. Surface modification of cotton fabric by grafting of polyurethane / L. Yeqiu, H. Jinlian, Z. Yong [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2005. - Vol. 61, № 3. – P. 276-280.

119. Рябов С. В. Биодegradируемые полимерные композиты на основе полиуретана и микрокристаллической целлюлозы / Рябов С. В., Керча Ю. Ю., Котельникова Н. Е. [и др.] // *Высокомолекулярные соединения*. – 2001. – Серия А, Т. 43, № 12. – С. 2128-2134.

120. Аким Э. Л. Целлюлоза / [гл. ред. Каргин В.А.] // *Энциклопедия полимеров* : в 3 т. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – Т. 3. – С. 853-860.

121. David J. Development of novel environmentally friendly polyurethane foams / J. David, L. Vojtova, K. Bednarik [et al.] // *Environmental Chemistry Letters*. – 2009. – Vol. 8, №4. – P381-385.

122. Wang Y. Role of starch nanocrystals and cellulose whiskers in synergistic reinforcement of waterborne polyurethane / Y. Wang, H. Tian, L. Zhang // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. - Vol. 80, № 3. – P. 665-671.

123. Петропавловский Г. А. Целлюлозы эфиры / [гл. ред. Каргин В.А.] // *Энциклопедия полимеров* : в 3 т. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – Т. 3. – С. 860-867.

124. Кряжев В. Н. Целлюлозы эфиры / [гл. ред. Зефилов Н.С.] // *Химическая энциклопедия* : в 5 т. - М.: Большая российская энциклопедия, 1998. – Т. 5. – С. 338-339.

125. Бытенский В.Я. Производство эфиров целлюлозы / В.Я. Бытенский, Е.П. Кузнецова.- Л.: Химия, 1974. - 208 с.
126. Mohanty A.K. Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites / A.K. Mohanty, A. Wibowo, M. Misra [et al.] // Composites. Part A. - 2004. - Vol. 35, № 3. - P. 363–370.
127. Рябов С. В. Структурно-химическая модификация уретансодержащих полимеров этилоксиэтилцеллюлозой / С. В. Рябов, Л. В. Кобрина, Ю. Ю. Керча [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – Серия А. – 2002. – Т. 44, № 9. – с. 1490-1497.
128. Lazdina B.O. Synthesis and properties of poly(ester urethanes) based on cellulose triacetate / B.O. Lazdina, U.K. Stirna, V.V. Tupureina [et al.] // Polymer Science - Series A. – 2006. – Vol. 48, № 4. - P.347-352.
129. Vojtová L. Preparation and ecotoxicity assessment of new biodegradable polyurethane foams / L. Vojtová, M. Vávrová, K. Bebnářík [et al.] // Journal of Environmental Science and Health - Part A. – 2007. – Vol. 42, № 5. – P. 677-683.
130. Heinze Th. New ionic polymers by cellulose functionalization / Thomas Heinze // Macromolecular Chemistry and Physics. – 1998. – Vol. 199, № 11. – P. 2341 – 2364.
131. Nakamura K. Mechanical properties of solvolysis lignin-derived polyurethanes / K. Nakamura, R. Mörck, A. Reimann [et al.] // Polymers for Advanced Technologies. – 1991. - Vol. 2, № 1. – P. 41–47.
132. Nakamura K. Thermal properties of solvolysis lignin-derived polyurethanes / K. Nakamura, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama // Polymers for Advanced Technologies. - 1992. - Vol. 3, № 4. – P. 151–155.
133. Hatakeyama H. Thermal and mechanical properties of polyurethane-based geocomposites derived from lignin and molasses / H. Hatakeyama, A. Nakayachi, T. Hatakeyama // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2005. - Vol. 36, № 5. – P. 698-704.

134. Bhunia H.P. Synthesis and characterization of polymers from cashewnut shell liquid: a renewable resource: V. Synthesis of copolyester / H.P. Bhunia, A. Basak, T.K. Chaki [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2000. - Vol. 36, № 6. – P. 1157-1165.

135. Hatakeyama H. Biodegradable Polyurethanes from Plant Components / H. Hatakeyama, S. Hirose, T. Hatakeyama, K. Nakamura, K. Kobashigawa [et al.] // *Journal of Macromolecular Science. Part A*. – 1995. - Vol. 32, № 4. – P. 743 – 750.

136. Wang T. Mechanical properties of polyurethane foams prepared from liquefied corn stover with PAPI / T. Wang, L. Zhang, D. Li [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2008. - Vol. 99, № 7. – P. 2265-2268.

137. Wang T. Effects of CS/EC ratio on structure and properties of polyurethane foams prepared from untreated liquefied corn stover with PAPI / T. Wang, D. Li, L. Wang [et al.] // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2008. - Vol. 86, № 4. – P. 416-421.

138. Lee S.H. Selective liquefaction of wheat straw in phenol and its fractionation / S.H. Lee, Y. Teramoto, N. Shiraishi // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – Vol. 83, № 7. - P. 1482-1489.

139. Nasar M. Optimization and characterization of sugar-cane bagasse liquefaction process / M. Nasar, A. Emam, M. Sultan [et al.] // *Indian Journal of Science and Technology*. – 2007. – Vol. 3, № 2. – P. 207-212.

140. Chen F. Liquefaction of wheat straw and preparation of rigid polyurethane foam from the liquefaction products / F. Chen, Z. Lu // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2009. - 111. – P. 508–516.

141. Paciorek-Sadovska J. Studies on utilization of wheat slops for production of rigid polyurethane-polyisocyanurate foam / J. Paciorek-Sadovska, B. Czuprynski, J. Liszkowska // *Polimery*. – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 461-464.

142. Wang H. A novel method of utilizing the biomass resource: Rapid liquefaction of wheat straw and preparation of biodegradable polyurethane foam (PUF) / H. Wang, H.-Z. Chen // *Journal of the Chinese Institute of Chemical*

Engineers. – 2007. - Vol. 38, № 2. – P. 95-102.

143. Borges da Silva E.A. An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin / E.A. Borges da Silva, M. Zabkova, J.D. Araujo [et al.] // Chemical engineering research and design. – 2009. – Vol. 87, № 9. – P. 1276-1292.

144. Liu Y. Polyurethane foams made from combined liquefaction mixtures of bamboo residues and starch / Y. Liu, L. Gao, A. Luo [et al.] // Acta Polymerica Sinica. – 2008. – № 6. - P.544-549.

145. Ge J. Biodegradable Polyurethane Materials from Bark and Starch. I. Highly Resilient Foams / J. Ge, W. Zhong, Z. Guo [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. - 2000. - Vol. 77. - P. 2575-2580.

146. Ge J. Biodegradable Polyurethane Materials from Bark and Starch. II. Coating Material for Controlled-Release Fertilizer / J. Ge, R. Wu, X. Shi [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. - 2002. - Vol. 86.- P. 2948–2952.

147. Zheng Y. A review of plastic waste biodegradation / Y. Zheng, E.K. Yanful, A.S. Bassi // Critical Reviews in Biotechnology. – 2005. – Vol. 25, №4. - P.243-250.

148. Premraj R. Biodegradation of polymers / R. Premraj, M. Doble // Indian Journal of Biotechnology. – 2005. – Vol. 4, № 2. - P.186-193.

149. Технология гидролизных производств / [Шарков В.И., Сапотницкий С.А., Дмитриева О.А. и др.]. - М.: Лесная промышленность, 1973. - 408 с.

150. Mani R. Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters / R. Mani, M. Bhattacharya // European Polymer Journal. – 2001. – Vol. 37, № 3. – P. 515–526.

151. Cao X. Structure–properties relationship of starch/waterborne polyurethane composites / X. Cao, L. Zhang, J. Huang [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2003. – Vol. 90, № 12. – P. 3325-3332.

152. Патент 51301 Україна, МПК 8 С 08 J 3/02, С 08 G 18/10, С 08 L 3/00. Спосіб отримання полімерної композиції / Савельєв Ю. В., Міщук О.А.,

Марковська Л.А., Травінська Т.В. – Опубл. 12.07.10. - Бюл. № 13.

153. Савельєв Ю.В. Створення нових (біо)деградабельних матеріалів на основі іономерного поліуретану і крохмалю: властивості та адгезія мікроорганізмів / Ю.В. Савельєв, Т.В. Травінська, О.А. Міщук [та ін.]. // Доповіді АН України. – 2010. № 2. – С. 149-153.

154. Травинская Т.В. Получение и свойства (био)разлагаемых материалов на основе иономерного полиуретана и полисахарида / Т.В. Травинская, Е.А. Мищук, Л.Н. Перепелицина, Ю.В. Савельев // Полимерный журнал. – 2010. – Т. 32, №1. – С. 66-74.

155. Swamy B. Structure-property relationship of starch-filled chain-extended polyurethanes / B. Swamy, K. Siddaramaiah // Journal of Applied Polymer Science. – 2003. – Vol. 90, № 11. – P. 2945–2954.

156. Da Róz A.L. Preparation and characterization of cross-linked starch polyurethanes / A.L. Da Róz, A.A.S. Curvelo, A. Gandini // Carbohydrate Polymers. – 2009. - Vol. 77, № 3. – P. 526-529.

157. Alfani R. Synthesis and characterization of starch-based polyurethane foams / R. Alfani, S. Iannace, L. Nicolais // Journal of Applied Polymer Science. – 1998. - Vol. 68, № 5. – P. 739–745.

158. Cunningham R. L. Polyurethane foams extended with corn flour / R.L. Cunningham, M. E. Carr, E.B. Bagley // Cereal Chemistry. - 1991. – Vol. 68, № 3. – P. 258-261.

159. Carr M. E. Modifications of urethane-foam formulations using zeamays carbohydrates / M. E. Carr, R. L. Cunningham, E.B. Bagley, T.C. Nelsen, // Starch. – 1992. – Vol. 44, №5. – P. 183–187.

160. Kim D.-H. Structural, thermal, and mechanical properties of polyurethane foams prepared with starch as the main component of polyols / D.-H. Kim, Oh-J. Kwon, S.-R. Yang [et al.] // Fibers and Polymers. - 2007. – Vol. 8, №2. - P. 155-162.

161. Kwon O.J. Characterization of polyurethane foam prepared by using starch as polyol / O.J. Kwon, S.-R. Yang, D.-H. Kim, J.-S. Park // Journal of

applied polymer science. - 2007. - Vol. 103, № 3. - P.1544-1553.

162. Desai S. Structure-property relationship in polyurethane elastomers containing starch as a crosslinker / S. Desai, I.M. Thakore, B.D. Sarawade, S. Devi // Polymer Engineering & Science. – 2000. - Vol. 40, № 5. – P. 1200–1210.

163. Tomasik P. Chemical modification of starch / P. Tomasik, C.H. Schilling // Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry. – 2004. – № 59. – P. 175-403.

164. Wilpiszewska K. Chemical modification of starch with hexamethylene diisocyanate derivatives / K. Wilpiszewska, T. Szychaj // Carbohydrate Polymers. – 2007. – Vol. 70, № 3. – P. 334-340.

165. Kweon D.-K. Starch-g-polycaprolactone copolymerization using diisocyanate intermediates and thermal characteristics of the copolymers / D.-K. Kweon, D.-S. Cha, H.-J. Park, S.-T. Lim // Journal of Applied Polymer Science. – 2000. - Vol. 78, № 5. – P. 986–993.

166. Santayanon R. Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane / R. Santayanon, J. Wootthikanokkhan // Carbohydrate Polymers. – 2003. - Vol. 51, № 1. – P. 17-24.

167. Zia K.M. Evaluation of biocompatibility and mechanical behavior of chitin-based polyurethane elastomers. Part-II: Effect of diisocyanate structure / K.M. Zia, M. Zuber, I.A. Bhatti [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules – 2009. – Vol. 44, № 1. - P. 23-28.

168. Zia K. M. XRD studies of polyurethane elastomers based on chitin/1,4-butane diol blends / K. M. Zia, I. A. Bhatti, M. Barikani [et al.] // Carbohydrate Polymers – 2009. – Vol. 76, № 2. - P. 183-187.

169. Zia K.M. Evaluation of biocompatibility and mechanical behavior of polyurethane elastomers based on chitin/1,4-butane diol blends / K.M. Zia, M. Zuber, I.A. Bhatti [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules – 2009. - Vol. 44, № 1. - P. 18-22.

170. Zia K.M. XRD studies of chitin-based polyurethane elastomers /

K.M. Zia, I.A. Bhatti, M. Barikani [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules – 2008. - Vol. 43, № 2. – P. 136-141.

171. Zia K.M. Molecular engineering of chitin based polyurethane elastomers / K.M. Zia, M. Barikani, M. Zuber [et al.] // Carbohydrate Polymers – 2008. - Vol. 74, № 2. – P. 149-158.

172. Zia K.M. Surface characteristics of UV-irradiated chitin-based shape memory polyurethanes / K.M. Zia, M. Zuber, S. Mahboob [et al.] // Carbohydrate Polymers – 2010. - Vol. 80, № 1. – P. 229-234.

173. Nair L.S. Biodegradable polymers as biomaterials / L.S. Nair, C.T. Laurencina // Progress in Polymer Science. – 2007. – Vol. 32, № 8-9. - P.762–798.

174. Van der Merwe S.M. Trimethylated chitosan as polymeric absorption enhancer for improved peroral delivery of peptide drugs / S.M. Van der Merwe, J.C. Verhoef, J.H.M. Verheijden [et al.] // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. – 2004. - Vol. 58, № 2. – P. 225-235.

175. Быкова В.М., Немцев С.В. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. Скрыбина К.Г., Вихоревой Г.И., Варламова В.П. – М.: Наука, 2002. – 368 с.

176. Бойко В.В. Дослідження біодеградабельних властивостей поліуретанових композитів, наповнених хітозаном / В.В. Бойко, Л.В. Кобріна, С.В. Рябов, Р.Л. Гайдук // Полімерний журнал. – 2004. – Т. 26, № 4. – с. 235-238.

177. Рябов С.В. Исследование и свойства полиуретановых композитов, наполненных полисахаридами / С.В. Рябов, В.В. Бойко, Л.В. Кобрин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – Серия А. – 2006. – Т. 48, № 8. – с. 1448-1461.

178. Kwon O.-J. Hydrophilic and flexible polyurethane foams using Sodium alginate as polyol: effects of PEG molecular weight and cross-linking agent content on water absorbency / O.-J. Kwon, S.-T. Oh, S.-D. Lee [et al.] // Fibers and Polymers. – 2007. – Vol. 8, № 4. – P. 347-355.

179. Уоллен Л. Типовые реакции ферментативной химии / Уоллен Л., Стодола Ф., Джексон Р. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 406 с.
180. Trakarnpruk W. Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties / W. Trakarnpruk, S. Porntangjitlikit // *Renewable Energy*. – 2008. – Vol. 33, № 7. – P. 1558–1563.
181. Yu Y.-S. Chemical composition, functional properties, and bioactivities of rapeseed protein isolates / Y.-S. Yu, W. Yo, A. Wasche // *Food Chemistry*. – 2008. – Vol. 107, № 1. – P. 32–39.
182. Alonso J. S. J. A note on the combustion of blends of diesel and soya, sunflower and rapeseed vegetable oils in a light boiler / J.S.J. Alonso, J.A.L. Sastre, C. Romero-Avila, E. López // *Biomass and Bioenergy*. – 2008. – Vol. 32, № 9. – P. 880–886.
183. Pfister D.P. Recent advances in vegetable oil-based polyurethanes / D.P. Pfister, Y. Xia, R.C. Larock // *ChemSusChem*. – 2011. – Vol. 4, № 6. – P. 703–717.
184. Desroches M. From vegetable oils to polyurethanes: synthetic routes to polyols and main industrial products / M. Desroches, M. Escouvois, R. Auvergne [et al.] // *Polymer Reviews*. – 2012. – Vol. 52, № 1. – P. 38–79.
185. Ligadas G. Plant oils as platform chemicals for polyurethane synthesis: current state-of-the-art / G. Ligadas, J.C. Ronda, M. Galia, V. Cadiz // *Biomacromolecules*. – 2010. – Vol. 11, № 11. – P. 2825–2835.
186. Petrovic Z. S. Polyurethanes from vegetable oils / Zoran S. Petrovic // *Polymer Reviews*. – 2008. – Vol. 48, № 1. – P. 109–155.
187. Zlatanic A. Structure and properties of triolein-based polyurethane networks / A. Zlatanic, Z. S. Petrovic, K. Dusek // *Biomacromolecules*. – 2002. – Vol. 3, № 5. – P. 1048–1056.
188. Guo A. Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols / A. Guo, Y. Cho, Z. S. Petrovic // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. – 2000. – Vol. 38, № 21. – P. 3900–3910.

189. Javni I. Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils / I. Javni, Z. S. Petrovic, A. Guo, R. Fuller // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2000. – Vol. 77, № 8. – P. 1723-1734.
190. Ligadas G. Novel silicon-containing polyurethanes from vegetable oils as renewable resources. Synthesis and properties / G. Ligadas, J. C. Ronda, M. Galia, V. Cadiz // *Biomacromolecules*. – 2006. – Vol. 7, № 8. – P. 2420-2426.
191. Corcuera M.A. Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil / M.A. Corcuera, L. Rueda, B. F. d'Arlas [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2010. – Vol. 95, № 11. – P. 2175-2184.
192. Mileo P.C. Mechanical behaviour of polyurethane from castor oil reinforced sugarcane straw cellulose composites / P.C. Mileo, D.R. Mulinari, C.A.R.P. Baptista [et al.] // *Procedia Engineering*. – 2011. – Vol. 10. – P. 2068-2073.
193. Chang C.-W. Natural castor oil based 2-package waterborne polyurethane wood coatings / C.-W. Chang, K.-T. Lu // *Progress in Organic Coatings*. – 2012. – Vol. 75, № 4. – P. 435-443.
194. Oprea S. Dependence of fungal biodegradation of PEG/castor oil-based polyurethane elastomers on the hard-segment structure / Stefan Oprea // *Polymer Degradation and Stability*. – 2010. – Vol. 95, № 12. – P. 2396-2404.
195. Yeganeh H. Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol / H. Yeganeh, M. R. Mehdizadeh // *European Polymer Journal*. – 2004. – Vol. 40, № 6. – P. 1233-1238.
196. Xu Y. Morphology and properties of thermoplastic polyurethanes with dangling chains in ricinoleate-based soft segments / Y. Xu, Z. Petrovic, S. Das, G. L. Wilkes // *Polymer*. – 2008. – Vol. 49, № 19. – P. 4248-4258.
197. Шевченко В.В. Синтез реакційноздатних олігомерів з функціональними групами та полімерів на основі рослинних олій / В.В. Шевченко, А.В. Баранцова, В.К. Грищенко, Н.А. Бусько // *Полімерний журнал*. – 2011. – Т. 33, № 2. – С. 159-164.

198. Tanaka R. Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol / R. Tanaka, S. Hirose, H. Hatakeyama // *Bioresource Technology*. – 2008. – Vol. 99, № 9. – P. 3810-3816.
199. Tan S. Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based polyol / S. Tan, T. Abraham, D. Ference, C. W. Macosko // *Polymer*. – 2011. – Vol. 52, № 13. – P. 2840-2846.
200. Aranguren M.I. Biodegradation of a vegetable oil based polyurethane and wood flour composites / M.I. Aranguren, J.F. Gonzalez, M.A. Mosiewicki // *Polymer Testing*. – 2012. – Vol. 31, № 1. – P. 7-15.
201. Akbas T. Drying and semidrying macromonomers III: styrenation of sunflower and linseed oils / T. Akbas, U.G. Beker, F.S. Guner [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2003. – Vol. 88, № 10. – P. 2373-2384.
202. Güner F.S Flow behavior of oil-modified polymer solutions / F.S. Güner, M Baranak, S Soytaş, A.T Erciyes // *Progress in Organic Coatings*. – 2004. – Vol. 50, № 3. – P. 172–178.
203. Sharma V. Condensation polymers from natural oils / V. Sharma, P.P. Kundu // *Progress in Polymer Science*. – 2008. – Vol. 33, №. – 12. – P. 1199-1215.
204. Ahmad S. Studies on ambient cured polyurethane modified epoxy coatings synthesized from a sustainable resource / S. Ahmad, S.M. Ashraf, E. Sharmin [et al.] // *Original Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2002. – Vol. 45, № 1–2. – P. 83-88.
205. Guo A. Polyols and polyurethanes from hydroformylation of soybean oil / A. Guo, D. Demydov, W. Zhang, Z. S. Petrovic // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2002. – Vol. 10, № 1-2. – P. 49-52.
206. Zou X. Synthesis and properties of polyurethane foams prepared from heavy oil modified by polyols with 4,4'-methylene-diphenylene isocyanate (MDI) / X. Zou, T. Qin, Y. Wang [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2012. – Vol. 114. – P. 654-657.
207. Kong X. Novel polyurethane produced from canola oil based poly(ether ester) polyols: Synthesis, characterization and properties / X. Kong, G. Liu, J. M.

Curtis // European Polymer Journal. – 2012. – Vol. 48, № 12. – P. 2097-2106.

208. Клемпнер Д. Полимерные пены и технология вспенивания / Клемпнер Д., Сендиджаревич В. – С.-Петербург: Профессия, 2009, - 600 с.

209. Сигиа С. Количественный органический анализ по функциональным группам / С. Сигиа, Д. Г. Ханна. – М.: Химия, 1983. – 670 с.

210. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер. – М.: Химия, 1976. – 470 с.

211. Перч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: Мир, 2006. – 438 с.

212. Справочник по физической химии полимеров: В 3 т. / Семенович Г.М., Храмова Т.С. – К.: Наукова думка, 1985. – т.3: ИК и ЯМР спектроскопия полимеров. – 588 с.

213. ГОСТ 14236-81 Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. – М.: Изд-во стандартов, 1989. – 8 с.

214. ГОСТ 22900-78. Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения паропроницаемости и влагопоглощения. – М.: Изд-во стандартов, 1979. – 8 с.

215. ГОСТ 14760-69. Клеи. Метод определения прочности при отрыве. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 7 с.

216. Гонсалес Р. Цифровая обработка изображений / Р. Гонсалес, Р. Вудс. – М.: Техносфера, 2006. – 1072 с.

217. ГОСТ 9.060-75. Единая система защиты от коррозии и старения. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению. – М.: Изд-во стандартов, 1975. – 10 с.

218. Курдиш І. К. Методичні рекомендації з лабораторної оцінки впливу пестицидів та агрохімікатів на функціонування ґрунтової мікрофлори / Курдиш І. К., Буцацький Л. П. – К.: Науковий світ, 1999. – 29 с.

219. Теппер Е. З. Практикум по микробиологии / Теппер Е. З., Шильникова В. К., Переверзева Г. И. – М.: Колос, 1993. – 175 с.

220. Бабьева И. П. Практическое руководство по биологии почв / И. П. Бабьева, Н. С. Агре. – М.: Изд-во МГУ, 1971. – 140 с.
221. Мишустин Е. Н. Микробиология / Е. Н. Мишустин, В. Т. Емцев. – М.: Агропромиздат, 1987. – 368 с.
222. Сакович Г. С. Физиология и количественный учет микроорганизмов: Методические указания / Г. С. Сакович, М. А. Безматерных. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. – 40 с.
223. Шапиро Д.К. Практикум по биологической химии / Под ред. Вечера А.С. – Минск: Высш. школа, 1976. – 288 с.
224. Методические указания по определению чувствительности микроорганизмов к антибиотикам методом диффузии в агар с использованием дисков. – М.: МЗ СССР, 1983. – 15 с.
225. Kurita K. Synthetic polymers containing sugar residues. Novel polyurethanes by direct addition polymerization of α,α -trehalose with diisocyanates / K. Kurita, N. Hirakawa, G. Morinaga // *Macromolecular Chemistry*. – 1979. – № 180. – P. 2769–2773.
226. Блатун Л.А. Возможности современных мазей в лечении гнойных ран, пролежней, трофических язв / Л.А. Блатун // *Фармацевтический вестник*. – 2002. – № 3. – С. 18-19.
227. Tan K. Development of an antimicrobial microporous polyurethane membrane / K. Tan, S.K. Obendorf // *Journal of Membrane Science*. – 2007. – Vol. 289, № 1-2. – P. 199–209.
228. Хмельницкий Р.А. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений / Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. – М.: Химия, 1980. – 280 с.
229. Sonntag N.O.V. Glycerolysis of fats and methyl esters – status, review and critique / O.V. Norman Sonntag // *Journal of the American Oil Chemists' Society*. – 1982. – V. 59, N 10. – P. 795–802.
230. Старух Г.Н. Переэтерификация рапсового масла глицерином на основных оксидах / Старух Г.Н., Левицкая С.И., Шистка Д.В., Брей В.В. //

Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2010. – Т. 1, № 2. – с. 194–199.

231. Zaiko G. Biodegradation of polymeric materials. Generalised kinetic data / G. Zaiko, K. Gumargalieva // Chemistry & Chemical Technology. – 2010. – Vol. 4, № 3. – P. 197-203.